



PRIORITY DOCUMENT

Bescheinigung

REC'D 17 JUN 1994

WIPO PCT

Die BASF Aktiengesellschaft in 6700 Ludwigshafen hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate, Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung"

am 23. April 1993 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig die Symbole C 07 D 239/60, C 07 D 401/12, C 07 C 69/66, C 07 C 309/65, C 07 C 309/73, C 07 D 403/12, C 07 D 405/12, C 07 D 409/12, C 07 D 413/12, C 07 D 417/12, C 07 D 491/048 und A 01 N 43/54 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 16. Dezember 1993

Der Präsident des Deutschen Patentamts

Im Auftrag

Röske

Aktenzeichen: P 43 13 412.2

3

iii) eine C₁-C₈-Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:

5 C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Cyano, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die aromatischen Reste ihrerseits jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können: Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl,
10 C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio;

iv) eine C₁-C₈-Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome tragen kann und einen der folgenden Reste trägt: ein 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, oder ein 5-gliedriger Heteroaromat enthaltend ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen können: Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl,
15 C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio;
20

v) eine C₂-C₆-Alkylgruppe, welche in der 2-Position einen der folgenden Reste trägt: C₁-C₄-Alkoxyimino, C₃-C₆-Alkenyloxyimino, C₃-C₆-Halogenalkenyloxyimino oder Benzyloxyimino;
25

vi) eine C₃-C₆-Alkenyl- oder eine C₃-C₆-Alkynylgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;
30

vii) ein Phenylrest, welcher ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio;
35

viii) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio;
40
45

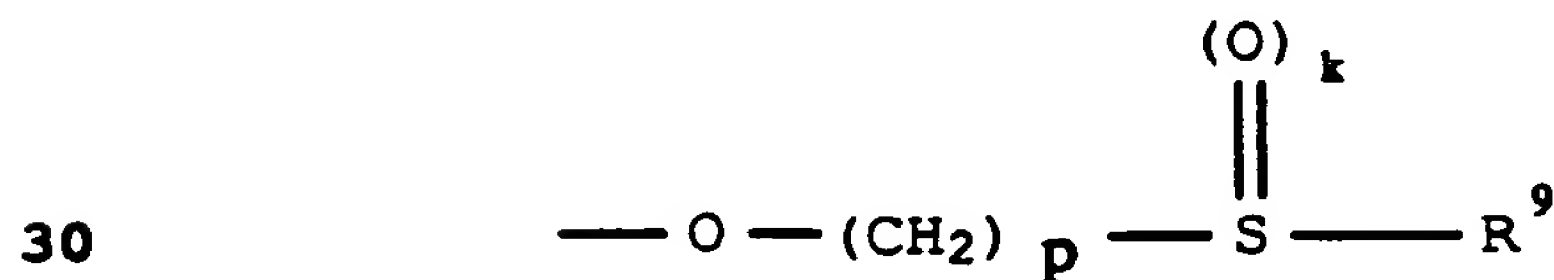
2

5 C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl, C₃-C₈-Cyclo-
alkyl, wobei diese Reste jeweils ein bis fünf Halogen-
atome und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen
können: C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy,
10 C₁-C₄-Alkylthio, C₃-C₆-Alkenylthio, C₃-C₆-Alkinylthio,
C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Alkenyl-
carbonyl, C₃-C₆-Alkinylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl,
C₃-C₆-Alkenyloxycarbonyl, C₃-C₆-Alkinyloxycarbonyl,
Di-C₁-C₄-alkylamino, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, ein oder
15 mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl,
C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder
C₁-C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl;

15 Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste
substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano,
C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy,
C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio;

20 R⁷ und R⁸ gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, op-
tionell substituierte C₄-C₇-Alkylenkette oder gemeinsam
eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte
C₃-C₆-Alkylenkette mit einem Heteroatom, ausgewählt aus
der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff;

25 e) R¹ ferner eine Gruppe



35 in der R⁹ für C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, ein- oder mehrfach
durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogen-
alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkyl-
thio substituiertes Phenyl, C₁-C₄-Halogenalkyl,
C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl steht, p die Werte 1, 2,
3 oder 4 und k die Werte 0, 1 oder 2 annehmen;

40 f) ein Rest OR¹⁰, worin R¹⁰ bedeutet:

i) Wasserstoff, ein Alkalimetallkation, das Äquivalent
eines Erdalkalimetallkations, das Ammoniumkation oder
ein organisches Ammoniumion;

45 ii) eine C₃-C₈-Cycloalkylgruppe, welche ein bis drei
C₁-C₄-Alkylreste tragen kann;

5

- X Stickstoff oder CR^{14} , wobei R^{14} Wasserstoff bedeutet oder zusammen mit R^3 eine 3- bis 4-gliedrige Alkylen- oder Alkenylenkette bildet, in der jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist;
- 5
- R³ Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio oder R^3 ist mit R^{14} wie oben angegeben zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verknüpft;
- 10
- R⁴ Phenyl oder Naphthyl, die durch einen oder mehrere, insbesondere ein bis drei der folgenden Reste substituiert sein können: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylamino, Di- C_1 - C_4 -alkylamino, C_1 - C_4 -Alkylcarbonyl oder C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl;
- 15
- ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom, welcher einen oder mehrere der folgenden Reste tragen kann: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Alkylamino, C_1 - C_4 -Dialkylamino, C_1 - C_4 -Alkylcarbonyl, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl oder Phenyl;
- 20
- 25
- R⁵ Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Alkinyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxyalkyl, C_1 - C_4 -Alkylthioalkyl oder Phenyl;
- 30
- R⁶ C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Alkinyl oder C_3 - C_8 -Cycloalkyl, wobei diese Reste jeweils ein- oder mehrfach substituiert sein können durch: Halogen, Nitro, Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_3 - C_6 -Alkenyloxy, C_3 - C_6 -Alkinyloxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Alkylcarbonyl, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl, C_1 - C_4 -Alkylamino, Di- C_1 - C_4 -alkylamino, Phenyl, ein- oder mehrfach, z.B. ein bis dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy oder C_1 - C_4 -Alkylthio substituiertes Phenyl oder Phenoxy;
- 35
- 40
- Y Schwefel oder Sauerstoff oder eine Einfachbindung;
- 45
- Z Schwefel oder Sauerstoff;

ix) R^{10} ferner eine Gruppe $—N=C\begin{matrix} \nearrow R^{11} \\ \searrow R^{12} \end{matrix}$, worin R^{11} und

5 R^{12} , die gleich oder verschieden sein können, bedeuten:

10 C_1 - C_8 -Alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Alkinyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, wobei diese Reste einen C_1 - C_4 -Alkoxy-, C_1 - C_4 -Alkylthio und/oder einen Phenylrest tragen können;

Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann:

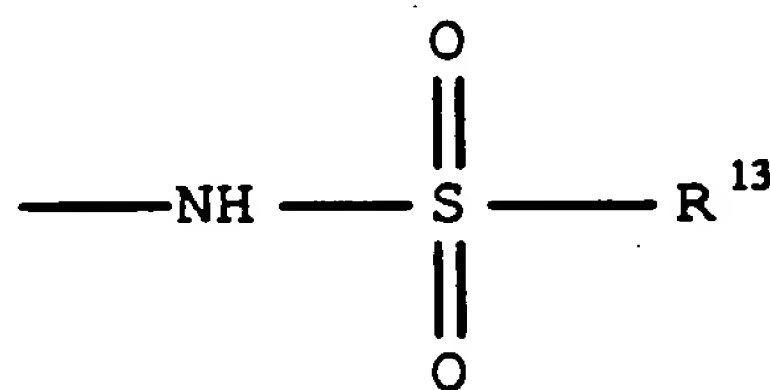
15 Halogen, Nitro, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy oder C_1 - C_4 -Alkylthio;

oder R^{11} und R^{12} bilden gemeinsam eine C_3 - C_{12} -Alkylenkette, welche ein bis drei C_1 - C_4 -Alkylgruppen tragen kann;

20

g) oder R^1 bildet einen Rest

25



30

in dem R^{13} bedeutet:

C_1 - C_4 -Alkyl, C_3 - C_6 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Alkinyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, wobei diese Reste einen C_1 - C_4 -Alkoxy-, C_1 - C_4 -Alkylthio und/oder einen Phenylrest tragen können;

35

Phenyl, das durch ein bis fünf Halogenatome und/oder einen bis drei der folgenden Reste substituiert sein kann: Nitro, Cyano, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy oder C_1 - C_4 -Alkylthio;

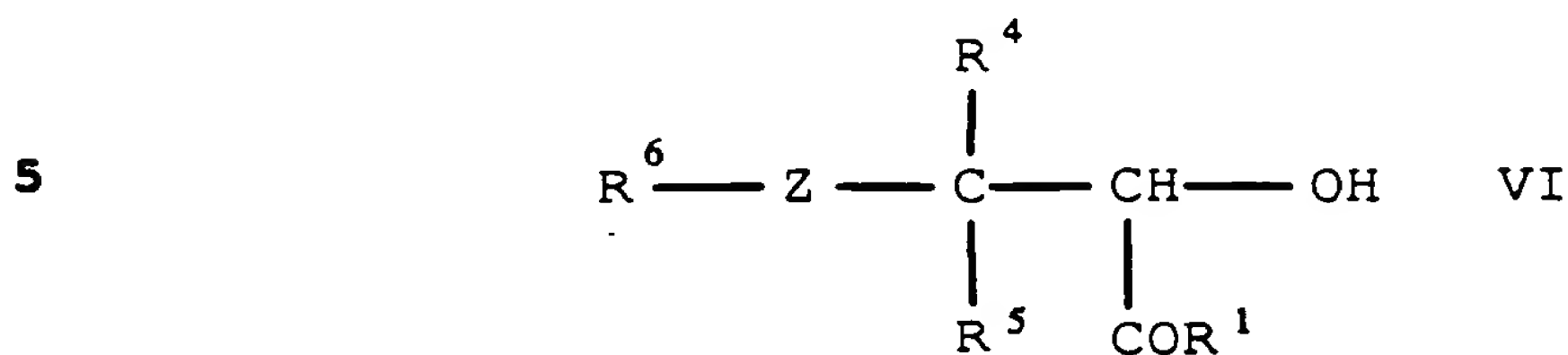
40

R^2 Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy oder C_1 - C_4 -Alkylthio;

45

7

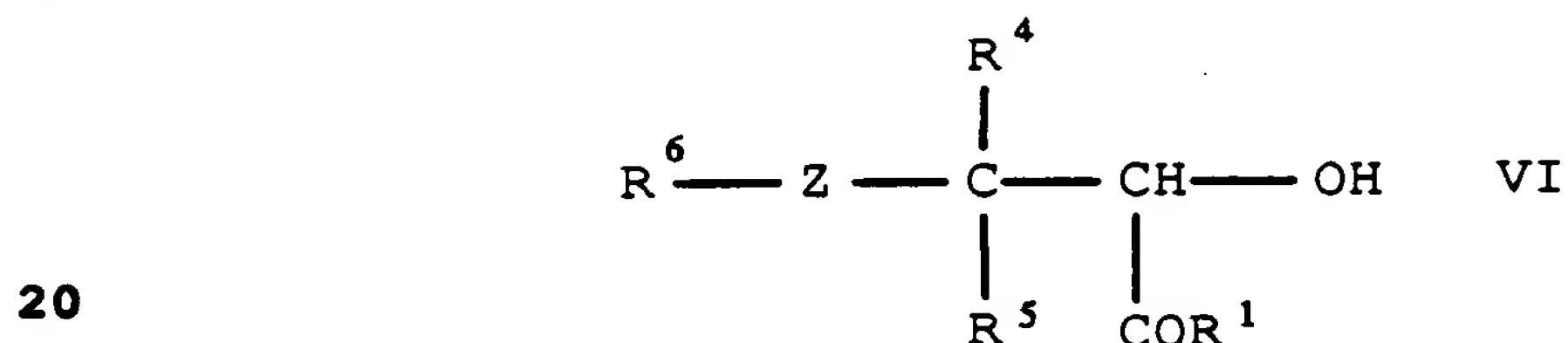
10. 3-(Het)arylcarbonsäurederivate der allgemeinen Formel VI,



10 in der R^1 , R^4 , R^5 , R^6 und Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

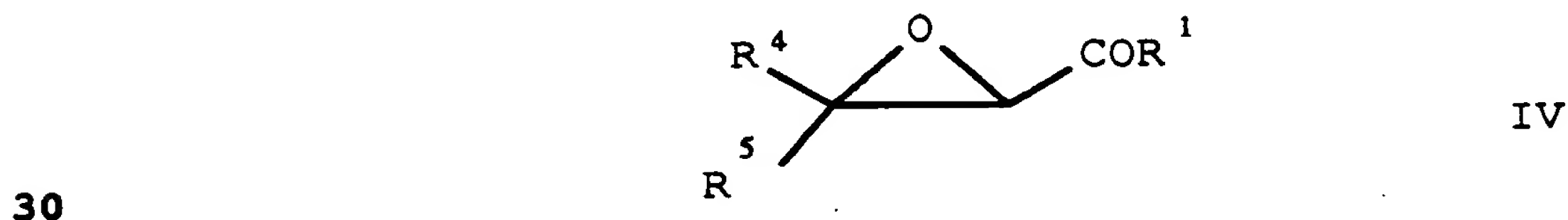
11. Verfahren zur Herstellung von 3-(Het)arylcarbonsäurederivaten der allgemeinen Formel VI,

15



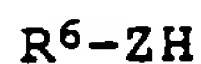
dadurch gekennzeichnet, daß man Epoxide der allgemeinen Formel IV,

25



in der R^1 , R^4 und R^5 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, mit Verbindungen der Formel V,

35



V

in der R^6 und Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel und/oder unter Zusatz eines geeigneten Katalysators, zur Reaktion bringt.

40

12. Verfahren zur Herstellung von 3-(Het)arylcarbonsäurederivaten der Formel I gemäß Anspruch 1, wobei Y Sauerstoff bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Het(aryl)carbonsäurederivate der Formel VI,

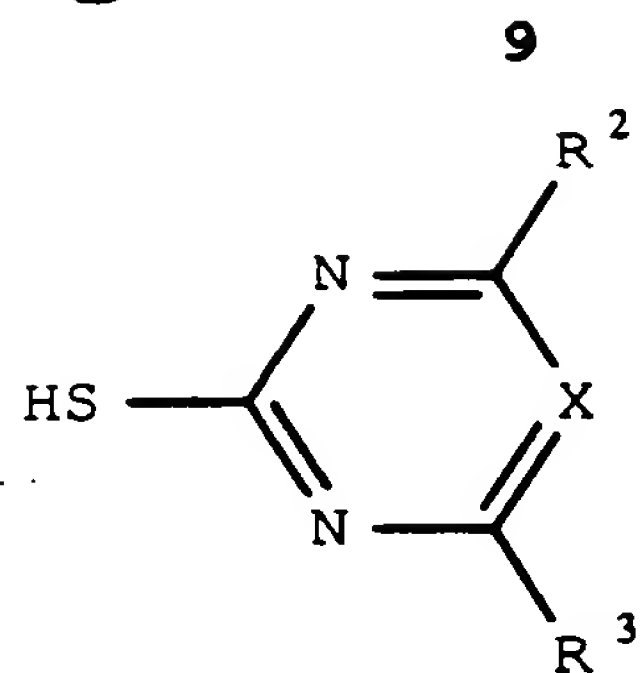
45

6

mit der Maßgabe, daß R^6 nicht unsubstituiertes C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet, wenn R^4 unsubstituiertes Phenyl, Z Sauerstoff und gleichzeitig R^5 Methyl oder Wasserstoff bedeuten.

- 5 2. 3-Arylcarbonsäurederivate der Formel I gemäß Anspruch 1, in denen R^4 Phenyl, das wie in Anspruch 1 genannt substituiert sein kann, bedeutet und die restlichen Substituenten die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.
- 10 3. 3-Arylcarbonsäurederivate der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 und 2, in denen Z Sauerstoff, R^4 Phenyl, das wie in Anspruch 1 genannt substituiert sein kann, R^5 Methyl, X CH, R^2 und R^3 Methoxy bedeuten und Y, R^1 und R^6 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.
- 15 4. 3-Hetarylcarbonsäurederivate der Formel I gemäß Anspruch 1, in denen R^4 ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat gemäß Anspruch 1 ist und die restlichen Substituenten die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.
- 20 5. 3-Hetarylcarbonsäurederivate der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 und 4, in denen Z Sauerstoff, R^4 ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat gemäß Anspruch 1, R^5 Methyl, X CH, R^2 und R^3 Methoxy bedeuten und Y, R^1 und R^6 die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.
- 25 6. Herbizides Mittel, enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 - 5 und übliche inerte Zusatzstoffe.
- 30 7. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge einer Verbindung der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 - 5 auf die Pflanzen oder deren Lebensraum einwirken läßt.
- 35 8. Mittel zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 - 5 und übliche inerte Zusatzstoffe.
- 40 9. Verfahren zur Regulierung des Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet, daß man eine bioregulatorisch wirksame Menge einer Verbindung der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 - 5 auf die Pflanzen oder deren Lebensraum einwirken läßt.

5



10

in der R^2 , R^3 und X die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben,
zur Reaktion bringt.

15

20

25

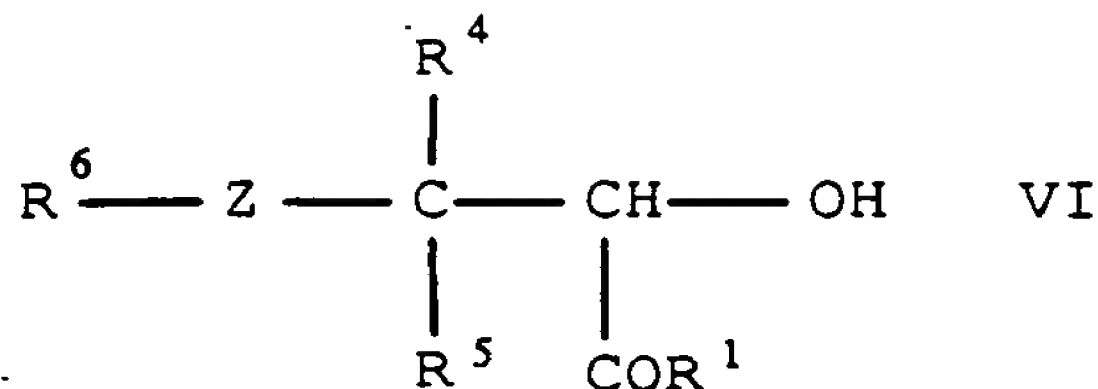
30

35

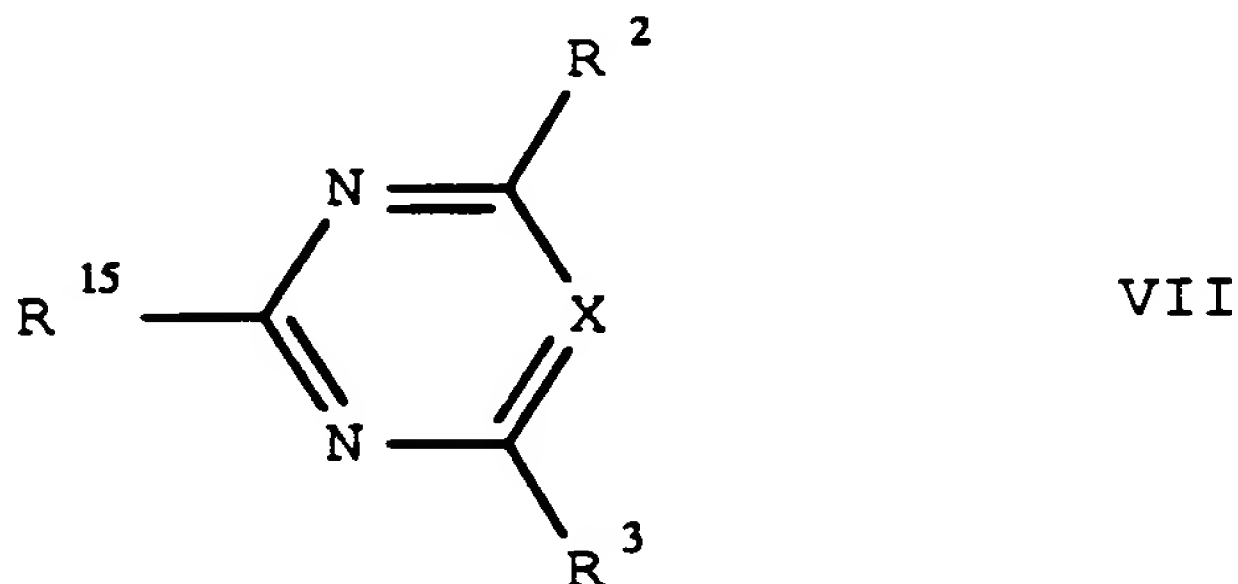
40

45

8

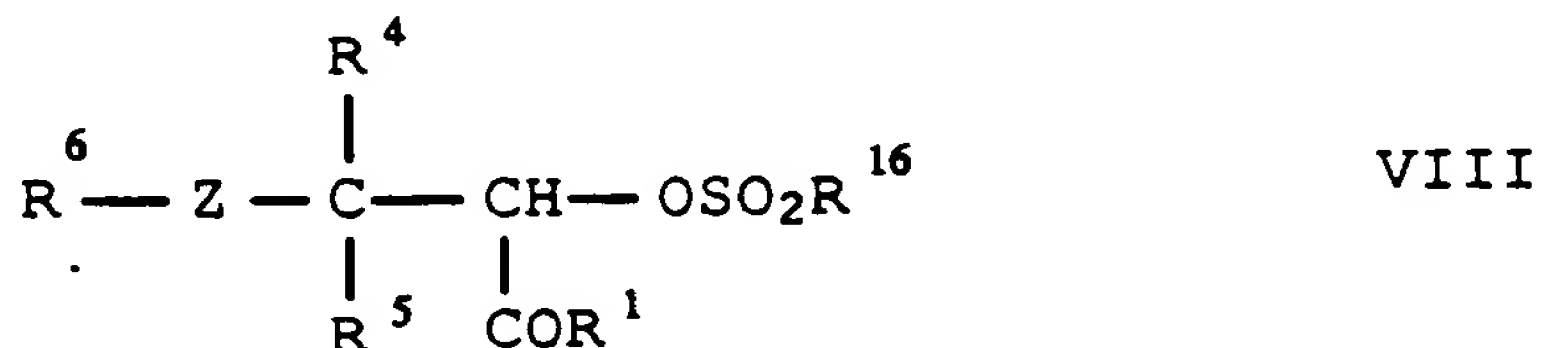


in der die Substituenten die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, mit Pyrimidyl- oder Triazinylderivaten der allgemeinen Formel VII,



in der R^{15} Halogen oder R^{16}SO_2 - bedeutet, wobei R^{16} für C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder Phenyl steht, in einem inerten Lösungsmittel unter Zugabe einer geeigneten Base umgesetzt.

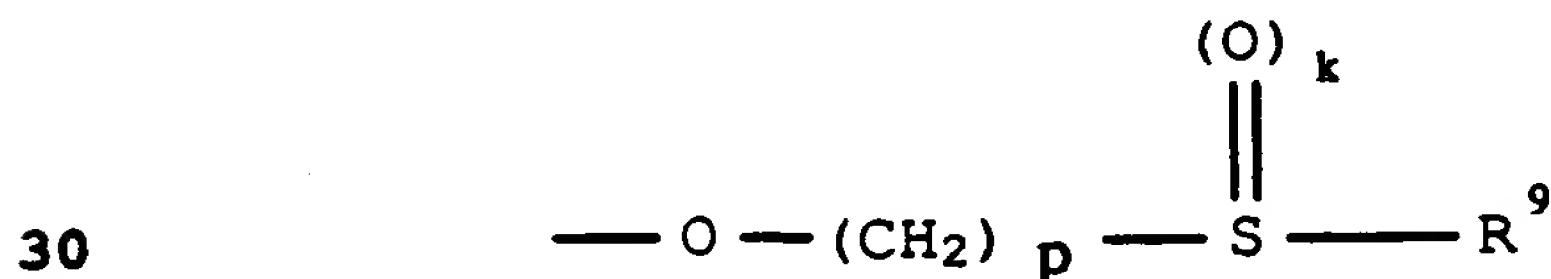
13. Verfahren zur Herstellung von 3-Het(aryl)carbonsäurederivaten der Formel I gemäß Anspruch 1, wobei Y Schwefel bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Het(aryl)carbonsäurederivate der allgemeinen Formel VIII,



in der die Substituenten die in Anspruch 12 angegebene Bedeutung haben, mit Pyrimidyl- oder Triazinylthiolen der allgemeinen Formel IX,

2

- C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, wobei diese Reste jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen können:
- 5 C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkynyloxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₃-C₆-Alkenylthio, C₃-C₆-Alkynylthio, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₃-C₆-Alkenylcarbonyl, C₃-C₆-Alkynylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₃-C₆-Alkenyloxy-carbonyl, C₃-C₆-Alkynyloxy-carbonyl, Di-C₁-C₄-alkylamino, C₃-C₈-Cycloalkyl, Phenyl, ein oder mehrfach durch Halogen,
- 10 Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl;
- Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio;
- 15 R⁷ und R⁸ gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C₄-C₇-Alkylenkette oder gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C₃-C₆-Alkylenkette mit einem Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff;
- 20 R¹ ferner eine Gruppe



- in der R⁹ für C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, ein- oder mehrfach, z.B. ein- bis dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkynyl steht, p die Werte 1, 2, 3 oder 4 und k die Werte 0, 1 oder 2 annehmen;
- 35

- f) bevorzugt einen Rest OR¹⁰, worin R¹⁰ bedeutet:
- 40

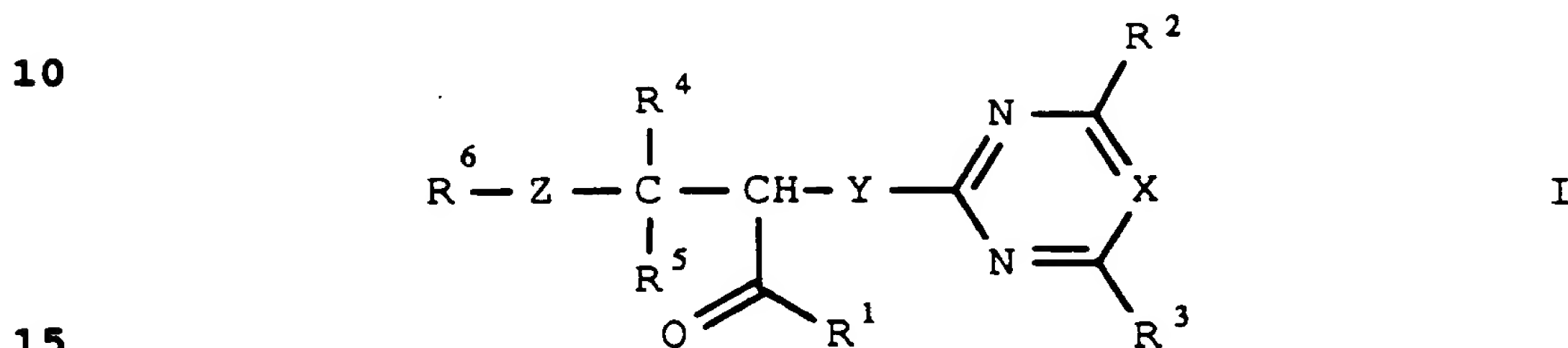
Wasserstoff, ein Alkalimetallkation, das Äquivalent eines Erdalkalimetallkations, das Ammoniumkation oder ein organisches Ammoniumion;

- 45 eine C₃-C₈-Cycloalkylgruppe, welche ein bis drei C₁-C₄-Alkylreste tragen kann;

3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate, Verfahren und Zwischenprodukte
zu ihrer Herstellung

5 Beschreibung

3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R¹

20

a) Wasserstoff;

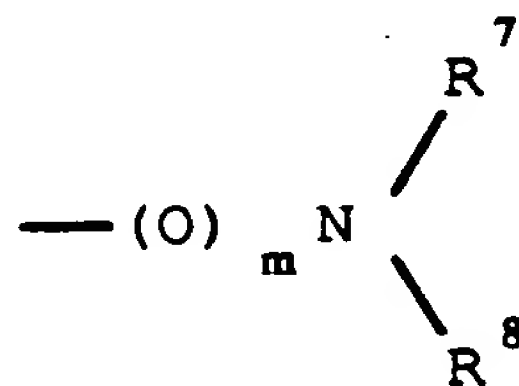
b) eine Succinylimidoxygruppe;

25 c) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Hetero-
aromat, enthaltend zwei bis drei Stickstoffatome, welcher ein
bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Re-
ste tragen kann:

30 C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogen-
alkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio;

d) ein Rest

35



40

in dem m für 0 oder 1 steht und R⁷ und R⁸, die gleich oder un-
terschiedlich sein können, die folgende Bedeutung haben:

45 Wasserstoff;

4

C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, wobei diese Reste einen C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Alkylthio und/oder einen Phenylrest tragen können;

- 5 Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann:

Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio;

10

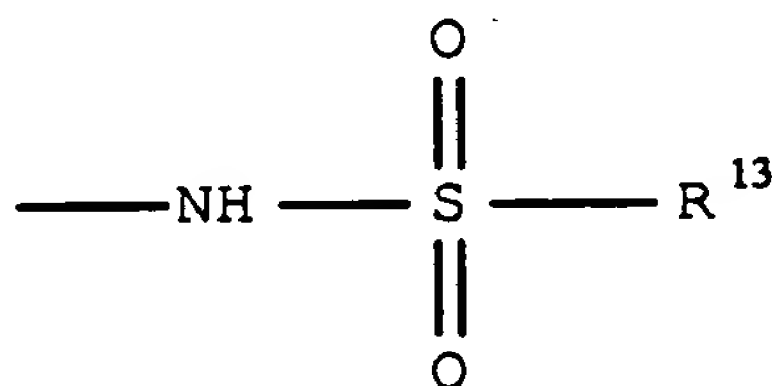
oder R¹¹ und R¹² bilden gemeinsam eine C₃-C₁₂-Alkylenkette, welche ein bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen tragen kann.

15

Besonders bevorzugt steht R¹ für eine Hydroxygruppe oder eine C₁-C₄-Alkoxygruppe;

g) oder R¹ bildet einen Rest

20



25

in dem R¹³ bedeutet:

30

C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, wobei diese Reste einen C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Alkylthio und/oder einen Phenylrest tragen können;

35

Phenyl, das durch ein bis fünf Halogenatome und/oder einen bis drei der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio;

R²

Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio;

40 X

Stickstoff oder CR¹⁴, wobei R¹⁴ Wasserstoff bedeutet oder zusammen mit R³ eine 3- bis 4-gliedrige Alkylen- oder Alkenylenkette bildet, in der jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist;

45

3

eine C₁-C₈-Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:

- 5 C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Cyano, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die aromatischen Reste ihrerseits jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können: Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder
- 10 C₁-C₄-Alkylthio;

- eine C₁-C₈-Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome tragen kann und einen der folgenden Reste trägt: ein
- 15 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, oder ein 5-gliedriger Heteroaromat enthaltend ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, welche ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen können: Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkyl-
- 20 thio;

- eine C₂-C₆-Alkylgruppe, welche in der 2-Position einen der folgenden Reste trägt: C₁-C₄-Alkoxyimino, C₃-C₆-Alkenyloxyimino, C₃-C₆-Halogenalkenyloxyimino oder Benzyloxyimino;
- 25

- eine C₃-C₆-Alkenyl- oder eine C₃-C₆-Alkynylgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;

- ein Phenylrest, welcher ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio;
- 30

- ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkyl-
- 35 thio;

40

R¹⁰ ferner eine Gruppe $-\text{N}=\text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{R}^{11} \\ \searrow \text{R}^{12} \end{matrix}$, worin R¹¹ und R¹², die

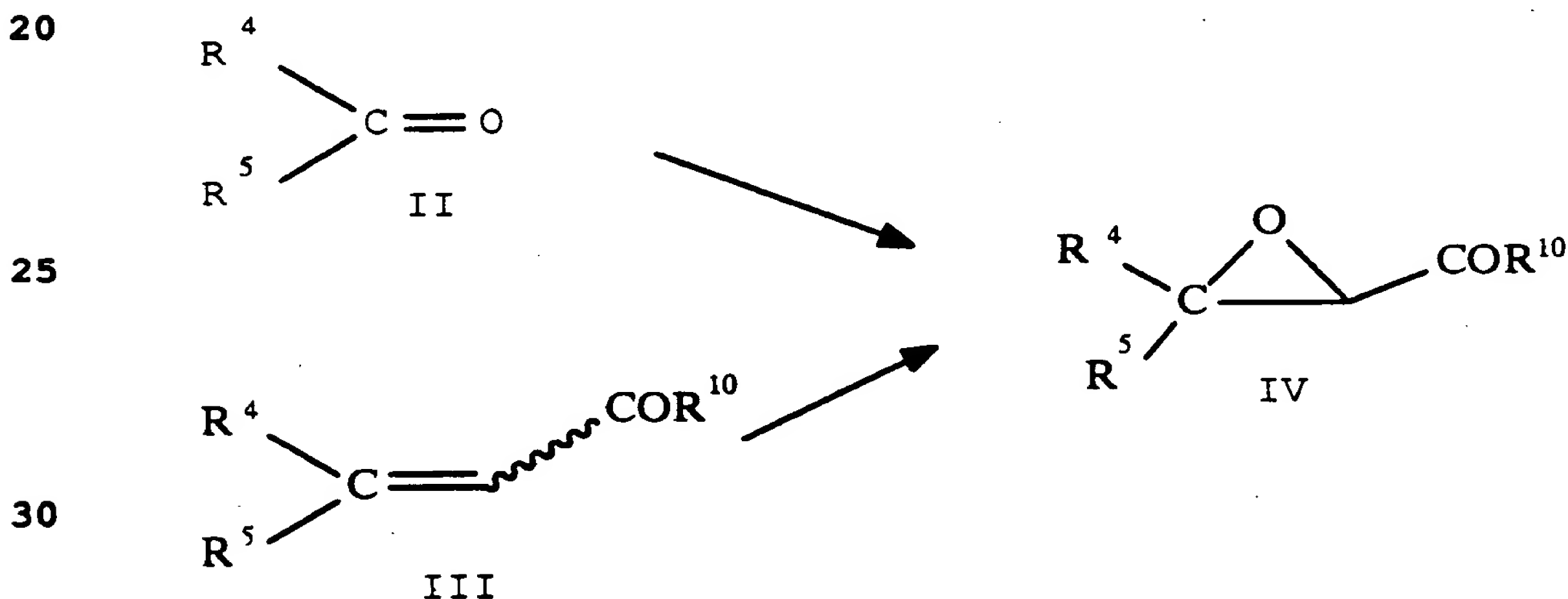
- 45 gleich oder verschieden sein können, bedeuten:

unter anderem auch 3-Alkoxyderivate beschrieben, jedoch keine, die einen Het(aryl)-Rest in 3-Stellung tragen.

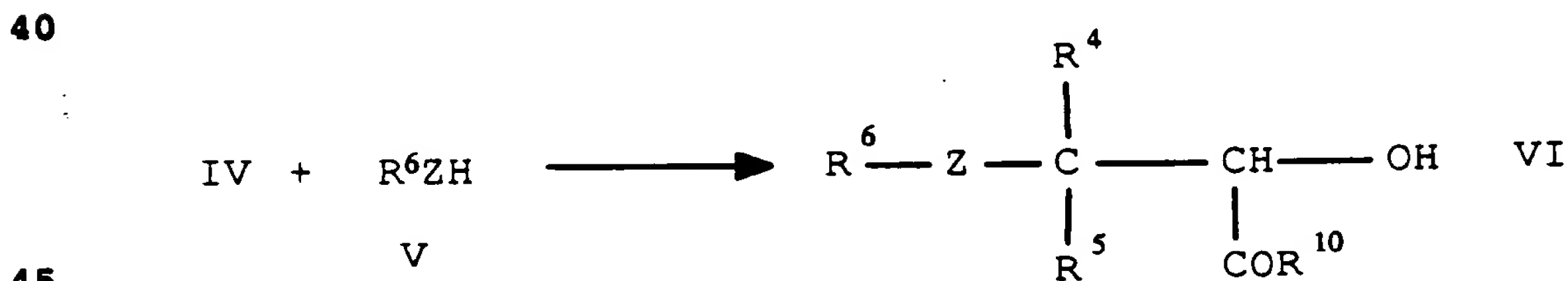
Da die herbizide und/oder bioregulatorische Wirkung und
5 Selektivität der bekannten Verbindungen nicht immer befriedigend ist, lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit besserer Selektivität bzw. besserer biologischer Wirkung bereitzustellen.

10 Es wurde nun gefunden, daß die eingangs definierten 3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate ausgezeichnete herbizide und pflanzenwachstumsregulierende Eigenschaften haben.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen geht aus von
15 den Epoxiden IV, die man in allgemein bekannter Weise, z.B. wie in J. March, Advanced Organic Chemistry, 2nd ed., 1983, S. 862 und S. 750 beschrieben, aus den Aldehyden bzw. Ketonen II oder den Olefinen III erhält:



3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel VI können
35 hergestellt werden, indem man die Epoxide der allgemeinen Formel IV mit Alkoholen oder Thiolen der allgemeinen Formel V, in der R⁶ und Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, zur Reaktion bringt.



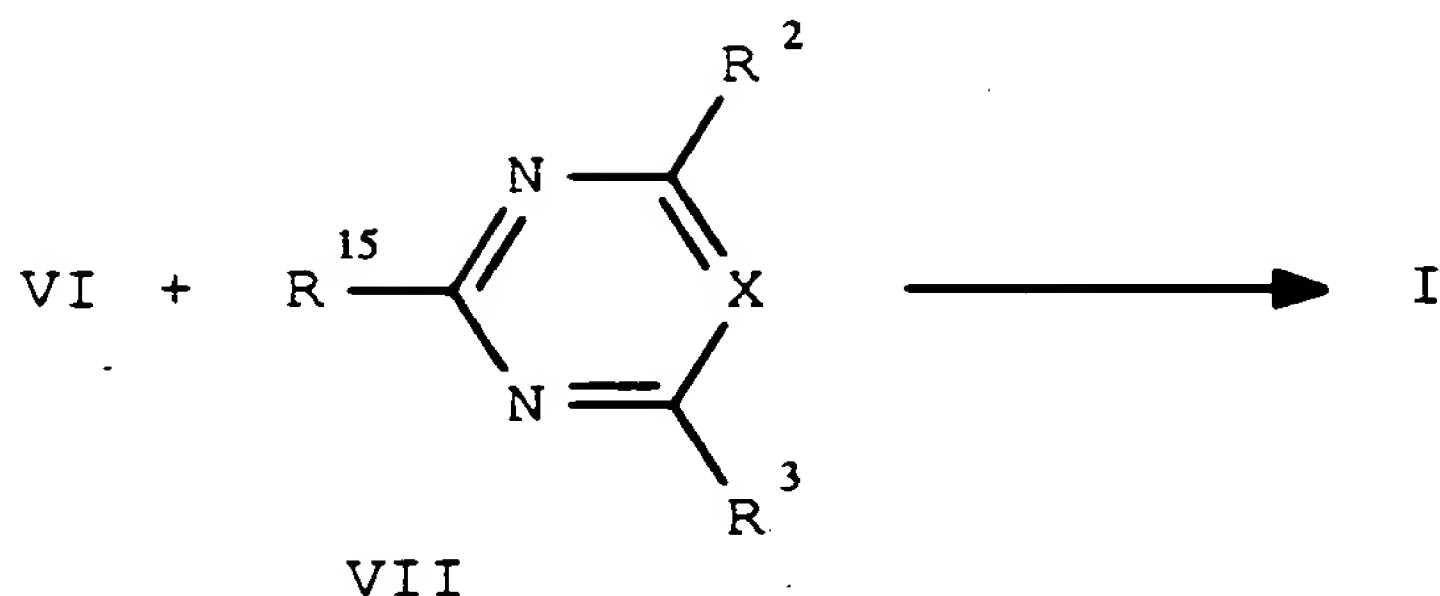
5

- R³ Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder R³ ist mit R¹⁴ wie oben angegeben zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verknüpft;
- 5 R⁴ Phenyl oder Naphthyl, die durch einen oder mehrere, insbesondere einen bis drei der folgenden Reste substituiert sein können: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-alkylamino, 10 C₁-C₄-Alkylcarbonyl oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl;
- ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom, welcher einen oder mehrere der folgenden Reste 15 tragen kann: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Dialkylamino, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl oder Phenyl;
- 20 R⁵ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxyalkyl, C₁-C₄-Alkylthioalkyl oder Phenyl;
- R⁶ C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl, wobei diese Reste jeweils ein- oder mehrfach substituiert sein können durch: Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-alkylamino, Phenyl, ein- oder mehrfach, z.B. ein bis dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, 30 C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl oder Phenoxy;
- 35 Y Schwefel oder Sauerstoff oder eine Einfachbindung;
- Z Schwefel oder Sauerstoff;
- mit der Maßgabe, daß R⁶ nicht unsubstituiertes C₁-C₄-Alkyl bedeutet, wenn R⁴ unsubstituiertes Phenyl, Z Sauerstoff und gleichzeitig R⁵ Methyl oder Wasserstoff bedeuten. 40

Im Stand der Technik (z.B. EP-A 347 811, EP-A 400 741, EP-A 409 368, EP-A 481 512, EP-A 517 215 und der älteren deutschen Anmeldung P 41 42 570) werden ähnliche Carbonsäurederivate, 45

8

5



10

in der R^{15} Halogen oder $R^{16}-\text{SO}_2-$ bedeutet, wobei R^{16} C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl oder Phenyl sein kann, zur Reaktion bringt. Die Reaktion findet bevorzugt in einem der oben genannten inerten Verdünnungsmittel unter Zusatz einer geeigneten Base, d.h. einer

15 Base, die eine Deprotonierung des Zwischenproduktes VI bewirkt, in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels statt.

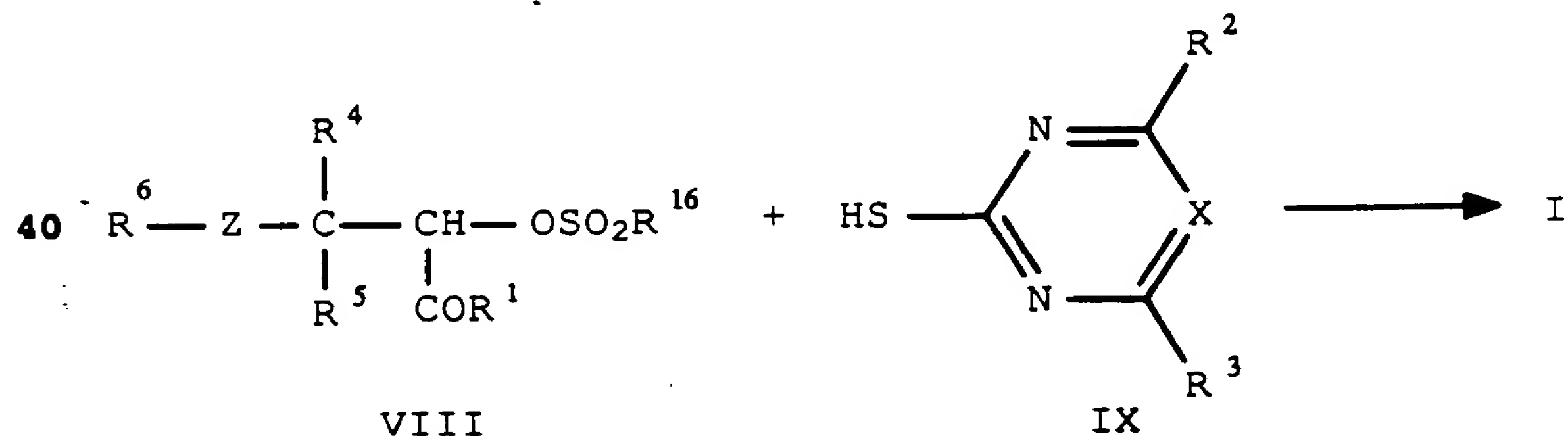
Als Base kann ein Alkali- oder Erdalkalimetallhydrid wie Natrium-

20 hydrid, Kaliumhydrid oder Calciumhydrid, ein Carbonat wie Alkalimetallcarbonat, z.B. Natrium- oder Kaliumcarbonat, ein Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxid wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, eine metallorganische Verbindung wie Butyllithium oder ein Alkaliamid wie Lithiumdiisopropylamid dienen.

25

Die erfindungsgemäßen Verbindungen, in denen Y Schwefel bedeutet und die restlichen Substituenten die unter der allgemeinen Formel I angegebene Bedeutung haben, können beispielsweise derart hergestellt werden, daß man 3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel VIII, die in bekannter Weise aus Verbindungen der allgemeinen Formel VI erhältlich sind und in denen die Substituenten die oben angegebene Bedeutung haben, mit Verbindungen der allgemeinen Formel IX, in der R^2 , R^3 und X die unter der allgemeinen Formel I angegebene Bedeutung haben, zur Reaktion bringt.

35



45

7

Dazu werden Verbindungen der allgemeinen Formel IV mit einem Überschuß der Verbindungen der Formel V, z.B. 1,2-7, bevorzugt 2-5 Moläquivalenten, auf eine Temperatur von 50 - 200°C, bevorzugt 80 - 150°C, erhitzt.

5

Die Reaktion kann auch in Gegenwart eines Verdünnungsmittels erfolgen. Zu diesem Zweck können sämtliche gegenüber den verwendeten Reagenzien inerte Lösungsmittel verwendet werden.

- 10 Beispiele für solche Lösungsmittel beziehungsweise Verdünnungsmittel sind Wasser, aliphatische, alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, die jeweils gegebenenfalls chloriert sein können, wie zum Beispiel Hexan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Kohlenstoff-
- 15 tetrachlorid, Ethylenchlorid und Trichlorethylen, Ether, wie zum Beispiel Diisopropylether, Dibutylether, Propylenoxid, Dioxan und Tetrahydrofuran, Ketone, wie zum Beispiel Aceton, Methyl-ethylketon, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon, Nitrile, wie zum Beispiel Acetonitril und Propionitril, Alkohole, wie zum Beispiel
- 20 Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol und Ethylenglycol, Ester, wie zum Beispiel Ethylacetat und Amylacetat, Säureamide, wie zum Beispiel Dimethylformamid und Dimethylacetamid, Sulfoxide und Sulfone, wie zum Beispiel Dimethylsulfoxid und Sulfolan, und Basen, wie zum Beispiel Pyridin.

25

Die Reaktion wird dabei bevorzugt in einem Temperaturbereich zwischen 0°C und dem Siedepunkt des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches durchgeführt.

- 30 Die Gegenwart eines Reaktionskatalysators kann von Vorteil sein. Als Katalysatoren kommen dabei starke organische und anorganische Säuren sowie Lewissäuren in Frage. Beispiele hierfür sind unter anderem Schwefelsäure, Salzsäure, Trifluoressigsäure, Bortrifluorid-Etherat und Titan(IV)-Alkoholat.

35

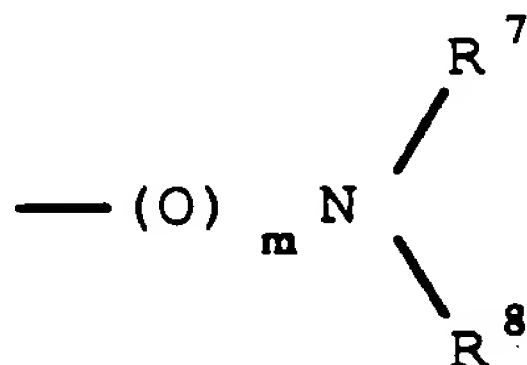
Die erfindungsgemäßen Verbindungen, in denen Y Sauerstoff bedeutet und die restlichen Substituenten die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutung haben, können beispielsweise derart hergestellt werden, daß man die 3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel VI, in denen die Substituenten die angegebene Bedeutung haben, mit Verbindungen der allgemeinen Formel VII,

45

R¹

- a) Wasserstoff;
- 5 b) eine Succinylimidoxygruppe;
- c) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Hetero-
aromat wie Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl und Triazolyl,
welcher ein bis zwei Halogenatome, insbesondere Fluor und
10 Chlor und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann:
- C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl,
2-Methyl-2-propyl, 2-Methyl-1-propyl, 1-Butyl, 2-Butyl;
- 15 C₁-C₄-Halogenalkyl, insbesondere C₁-C₂-Halogenalkyl wie bei-
spielsweise Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl,
Chlordifluormethyl, Dichlorfluormethyl, Trichlormethyl,
1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluor-
ethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl,
20 2,2,2-Trichlorethyl und Pentafluorethyl;
- C₁-C₄-Halogenalkoxy, insbesondere C₁-C₂-Halogenalkoxy wie
Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy,
1-Fluorethoxy, 2-Fluorethoxy, 2,2-Difluorethoxy,
25 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy,
2-Chlor-1,1,2-trifluorethoxy und Pentafluorethoxy, insbeson-
dere Trifluormethoxy;
- C₁-C₄-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, 1-Methylethoxy,
30 Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy, 1,1-Dimethylethoxy,
insbesondere Methoxy, Ethoxy, 1-Methylethoxy;
- C₁-C₄-Alkylthio wie Methylthio, Ethylthio, Propylthio,
1-Methylethylthio, Butylthio, 1-Methylpropylthio, 2-Methyl-
35 propylthio, 1,1-Dimethylethylthio, insbesondere Methylthio
und Ethylthio;
- d) R¹ ferner ein Rest

40



45

9

Die Reaktion findet bevorzugt in einem der oben genannten inerten Verdünnungsmittel unter Zusatz einer geeigneten Base, d.h. eine Base, die eine Deprotonierung des Zwischenproduktes IX bewirkt, in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels statt.

Als Base können neben den oben genannten auch organische Basen wie tertiäre Amine, z.B. Triethylamin, Pyridin, Imidazol oder Diazabicycloundecan dienen.

10

Verbindungen der Formel I können auch dadurch hergestellt werden, daß man von den entsprechenden Carbonsäuren, d. h. Verbindungen der Formel I, in denen R^1 Hydroxyl bedeutet, ausgeht und diese zunächst auf übliche Weise in eine aktivierte Form wie ein Halogenid, ein Anhydrid oder Imidazolid überführt und dieses dann mit einer entsprechenden Hydroxylverbindung HOR^{10} umsetzt. Diese Umsetzung läßt sich in den üblichen Lösungsmitteln durchführen und erfordert oft die Zugabe einer Base, wobei die oben genannten in Betracht kommen. Diese beiden Schritte lassen sich beispielsweise auch dadurch vereinfachen, daß man die Carbonsäure in Gegenwart eines wasserabspaltenden Mittels wie eines Carbodiimids auf die Hydroxylverbindung einwirken läßt.

Außerdem können Verbindungen der Formel I auch dadurch hergestellt werden, daß man von den Salzen der entsprechenden Carbonsäuren ausgeht, d. h. von Verbindungen der Formel I, in denen R^1 für OM steht, wobei M ein Alkalimetallkation oder das Äquivalent eines Erdalkalimetallkations sein kann. Diese Salze lassen sich mit vielen Verbindungen der Formel R^1-A zur Reaktion bringen, wobei bei A eine übliche nucleofuge Abgangsgruppe bedeutet, beispielsweise Halogen wie Chlor, Brom, Iod oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Halogenalkyl substituiertes Aryl- oder Alkylsulfonyl wie z.B. Toluolsulfonyl und Methylsulfonyl oder eine andere äquivalente Abgangsgruppe. Verbindungen der Formel R^1-A mit einem reaktionsfähigen Substituenten A sind bekannt oder mit dem allgemeinen Fachwissen leicht zu erhalten. Diese Umsetzung läßt sich in den üblichen Lösungsmitteln durchführen und wird vorteilhaft unter Zugabe einer Base, wobei die oben genannten in Betracht kommen, vorgenommen.

40

Im Hinblick auf die biologische Wirkung sind 3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel I bevorzugt, in denen die Substituenten folgende Bedeutung haben:

45

12

Halogenatome, insbesondere Fluor oder Chlor und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen können:

- 5 C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkoxy wie vorstehend genannt, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkenylthio, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₃-C₆-Alkinylthio, wobei die in diesen Resten vorliegenden Alkenyl- und Alkinylbestandteile vorzugsweise den oben genannten Bedeutungen entsprechen;
- 10 C₁-C₄-Alkylcarbonyl wie insbesondere Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Propylcarbonyl, 1-Methylethylcarbonyl, Butylcarbonyl, 1-Methylpropylcarbonyl, 2-Methylpropylcarbonyl, 1,1-Dimethylethylcarbonyl;
- 15 C₁-C₄-Alkoxycarbonyl wie Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propyloxycarbonyl, 1-Methylethoxycarbonyl, Butyloxycarbonyl, 1-Methylpropyloxycarbonyl, 2-Methylpropyloxycarbonyl, 1,1-Dimethylethoxycarbonyl;
- 20 C₃-C₆-Alkenylcarbonyl, C₃-C₆-Alkinylcarbonyl, C₃-C₆-Alkenyloxy-carbonyl und C₃-C₆-Alkinyloxy-carbonyl, wobei die Alkenyl- bzw. Alkinylreste vorzugsweise, wie voranstehend im einzelnen aufgeführt, definiert sind;
- 25 Phenyl, gegebenenfalls ein- oder mehrfach, z.B. ein- bis dreifach substituiert durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio wie beispielsweise 2-Fluorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Nitrophenyl, 4-Cyanophenyl, 2-Trifluormethylphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Trifluorethoxyphenyl, 2-Methylthiophenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2-Methoxy-3-methylphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 2-Nitro-5-cyanophenyl, 2,6-Difluorphenyl;
- 30
- 35 Di-C₁-C₄-Alkylamino wie insbesondere Dimethylamino, Dipropylamino, N-Propyl-N-methylamino, N-Propyl-N-ethylamino, Diisopropylamino, N-Isopropyl-N-methylamino, N-Isopropyl-N-ethylamino, N-Isopropyl-N-propylamino;
- 40 R⁷ und R⁸ ferner Phenyl, das durch einen oder mehrere, z.B. ein bis drei der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio, wie insbesondere oben genannt;

11

in dem m für 0 oder 1 steht und R⁷ und R⁸, die gleich oder unterschiedlich sein können, die folgende Bedeutung haben:

Wasserstoff

5

C₁-C₃-Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl wie oben genannt;

10

C₃-C₆-Alkenyl wie 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl,

15

1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl,

20

1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl,

25

2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Tri-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl, insbesondere 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Methyl-2-butenyl und 3-Methyl-2-pentenyl;

30

C₃-C₆-Alkinyl wie 2-Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl,

35

1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl,

40

1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl, vorzugsweise 2-Propinyl, 2-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl und 1-Methyl-2-butinyl, insbesondere 2-Propinyl

45

C₃-C₈-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl, Cyclooctyl, wobei diese Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- und Alkinylgruppen jeweils ein bis fünf

14

- 5 C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Cyano, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die aromatischen Reste ihrerseits jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können: Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio, wie insbesondere oben genannt;
- 10 eine C₁-C₈-Alkylgruppe wie vorstehend genannt, welche ein bis fünf Halogenatome, insbesondere Fluor und/oder Chlor tragen kann und einen der folgenden Reste trägt: ein 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, oder ein 5-gliedriger Heteroaromat enthaltend ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, welcher ein bis vier
- 15 Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann:
- 20 Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio. Insbesondere seien genannt: 1-Pyrazolyl, 3-Methyl-1-pyrazolyl, 4-Methyl-1-pyrazolyl, 3,5-Dimethyl-1-pyrazolyl, 3-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Chlor-1-pyrazolyl, 4-Brom-1-pyrazolyl, 1-Imidazolyl, 1-Benzimidazolyl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 3-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl,
- 25 5-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 1-Benztriazolyl, 3-Isopropylisoxazol-5-yl, 3-Methylisoxazol-5-yl, Oxazol-2-yl, Thiazol-2-yl, Imidazol-2-yl, 3-Ethylisoxazol-5-yl, 3-Phenylisoxazol-5-yl, 3-tert.-Butylisoxazol-5-yl;
- 30 eine C₂-C₆-Alkylgruppe, welche in der 2-Position einen der folgenden Reste trägt: C₁-C₄-Alkoxyimino, C₃-C₆-Alkinyloxyimino, C₃-C₆-Halogenalkenyloxyimino oder Benzyloxyimino;
- 35 eine C₃-C₆-Alkenyl- oder eine C₃-C₆-Alkynylgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;
- 40 R¹⁰ ferner ein Phenylrest, welcher ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio, wie insbesondere oben genannt;
- 45 ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Phenyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁-C₄-Alkylthio. Insbesondere

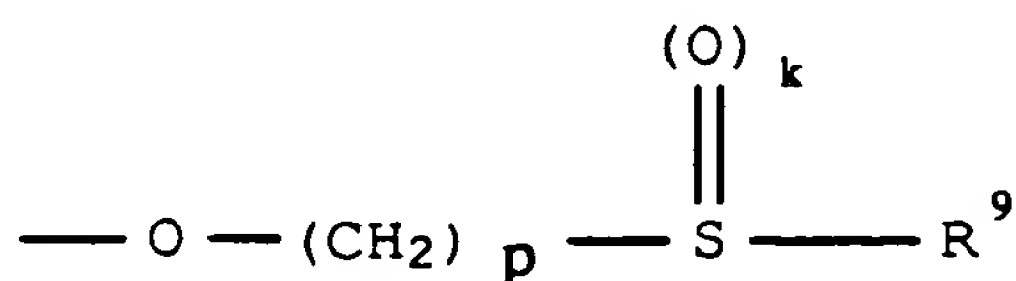
13

oder R⁷ und R⁸ bilden gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte, z.B. durch C₁-C₄-Alkyl substituierte C₄-C₇-Alkylenkette, die ein Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, enthalten

- 5 kann wie -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-,
 -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, -CH₂-S-(CH₂)₃-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₃-,
 -NH-(CH₂)₃-, -CH₂-NH-(CH₂)₂-, -CH₂-CH=CH-CH₂-, -CH=CH-(CH₂)₃-;

e) R¹ ferner eine Gruppe

10



15

in der k die Werte 0, 1 und 2, p die Werte 1, 2, 3 und 4 annehmen und R⁹ für

20

C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, wie insbesondere oben genannt.

f) R¹ ferner ein Rest OR¹⁰, worin R¹⁰ bedeutet:

25

Wasserstoff, das Kation eines Alkalimetalls wie Lithium, Natrium, Kalium oder das Kation eines Erdalkalimetalls wie Calcium, Magnesium und Barium oder ein umweltverträgliches organisches Ammoniumion wie tertiäres C₁-C₄-Alkylammonium oder das Ammoniumion;

30

C₃-C₈-Cycloalkyl wie vorstehend genannt, welches ein bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen tragen kann;

35

C₁-C₈-Alkyl wie insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, welches ein bis fünf Halogenatome, insbesondere Fluor und Chlor und/oder einen der folgenden

45

Reste tragen kann:

16

C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl wie insbesondere vorstehend genannt, wobei diese Reste einen C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Alkylthio- und/oder einen Phenylrest wie oben genannt tragen können;

5

Phenyl, gegebenenfalls substituiert, insbesondere wie vorstehend genannt;

10 R² die bei R¹ im einzelnen genannten C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Halogenalkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Halogenalkoxy-, C₁-C₄-Alkylthio-
gruppen und Halogenatome bedeutet, insbesondere Chlor, Methyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, besonders bevorzugt Methoxy;

15 X Stickstoff oder CR¹⁴, worin

20 R¹⁴ Wasserstoff bedeutet oder zusammen mit R³ eine 4- bis 5-gliedrige Alkylen- oder Alkenylenkette bildet, in der jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist wie
-CH₂-CH₂-O-, -CH=CH-O-, -CH₂-CH₂-CH₂-O-, -CH=CH-CH₂O-, insbesondere Wasserstoff und -CH₂-CH₂-O-;

25 R³ die bei R¹ genannten C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Halogenalkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₄-Halogenalkoxy-, C₁-C₄-Alkylthiogruppen und Halogenatome bedeutet, insbesondere Chlor, Methyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy oder mit R¹⁴ wie oben genannt zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verknüpft ist, besonders bevorzugt steht R³ für Methoxy;

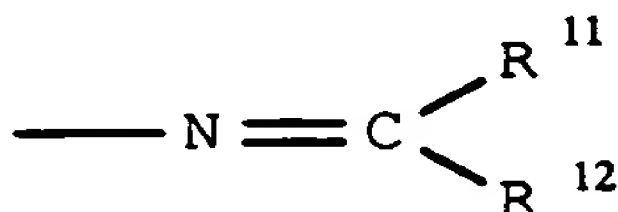
30 R⁴ ein 5- oder 6-gliedriges Heteroaryl wie Furyl, Thienyl, Pyr-
ryl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Triazolyl, Isoxazolyl, Oxazolyl, Isothiazolyl, Thiazolyl, Thiadiazolyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl, Triazinyl, beispielsweise 2-Furanyl, 3-Furanyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isothiazolyl, 4-Isothiazolyl, 5-Isothiazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 5-Imidazolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl,
40 Oxa-2,4-diazolyl, Oxa-3,4-diazolyl, Thia-2,4-diazolyl, Thia-3,4-diazolyl und Triazolyl, wobei die Heteroaromaten ein bis fünf Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor und Chlor und/oder einen bis drei der folgenden Reste tragen können:

45

15

sondere seien genannt: 1-Pyrazolyl, 3-Methyl-1-pyrazolyl,
 4-Methyl-1-pyrazolyl, 3,5-Dimethyl-1-pyrazolyl,
 3-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Phenyl-1-pyrazolyl,
 4-Chlor-1-pyrazolyl, 4-Brom-1-pyrazolyl, 1-Imidazolyl,
 1-Benzimidazolyl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 3-Methyl-1,2,4-tri-
 azol-1-yl, 5-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 1-Benztriazolyl,
 3,4-Dichlorimidazol-1-yl;

R¹⁰ ferner ein Gruppe



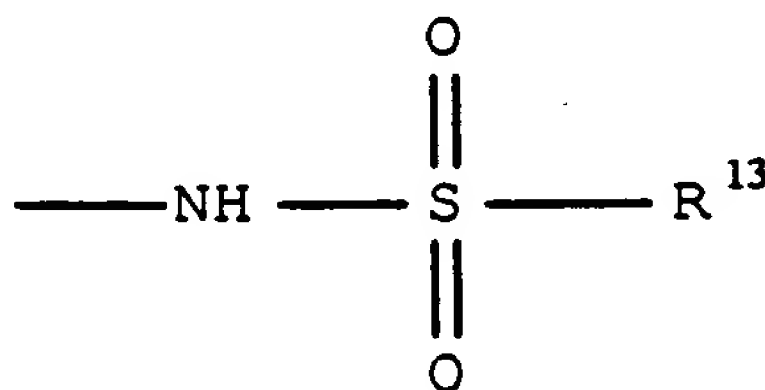
worin R¹¹ und R¹², die gleich oder verschieden sein können,
 bedeuten:

C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₈-Cycloalkyl,
 wobei diese Reste einen C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio und/oder
 einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest, wie insbeson-
 dere vorstehend genannt, tragen können;

Phenyl, das durch einen oder mehrere, z.B. einen bis drei der
 folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro,
 Cyano, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy,
 C₁-C₄-Halogenalkoxy oder C₁-C₄-Alkylthio, wobei diese Reste
 insbesondere den oben genannten entsprechen;

oder R¹¹ und R¹² bilden gemeinsam eine C₃-C₁₂-Alkylenkette,
 welche ein bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen tragen und ein Hetero-
 atom aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff ent-
 halten kann, wie insbesondere bei R⁷ und R⁸ genannt.

35 g) R¹ ferner ein Rest



worin R¹³ bedeutet:

Tabelle

R ¹	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ²	R ³	X	Y	Z
OH	Phenyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	S	S
OH	Phenyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	S
OCH ₃	Phenyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	S	S
OH	Phenyl	i-Propyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	O
OCH ₃	2-Fluorphenyl	Ethyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	O
OC ₂ H ₅	3-Chlorphenyl	Propyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	N	O	O
ON(CH ₃) ₂	4-Bromphenyl	i-Propyl	Methyl	CF ₃	CF ₃	CH	S	O
ON=C(CH ₃) ₂	2-Thienyl	Methyl	Methyl	OCF ₃	OCF ₃	CH	O	S
HNSO ₂ C ₆ H ₅	3-Thienyl	Methyl	Methyl	CH ₃	CH ₃	CH	O	O
NHPhenyl	2-Furyl	Methyl	Methyl	Cl	Cl	CH	O	O
ONa	3-Furyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	-OCH ₂ -CH ₂ -		S	O
O-CH ₂ -C≡CH	Phenyl	Ethyl	Ethyl	OCH ₃	CF ₃	CH	O	O
OH	Phenyl	Propyl	Propyl	OCH ₃	OCF ₃	CH	O	S
OCH ₃	Phenyl	i-Propyl	i-Propyl	OCH ₃	CH ₃	CH	O	O
OC ₂ H ₅	Phenyl	Methyl	s-Butyl	OCH ₃	Cl	CH	S	O
ON(CH ₃) ₂	2-Methylphenyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	O
ON(CH ₃) ₂	3-Methoxyphenyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	O
ON=C(CH ₃) ₂	4-Nitrophenyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	O
NHPhenyl	2-Oxazolyl	Methyl	Methyl	CF ₃	CF ₃	N	S	O
ONa	4-Oxazolyl	Methyl	Propen-3-yl	OCF ₃	OCF ₃	N	O	S

17

C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Cyano, Nitro, C₁-C₈-Alkylcarbonyl, C₁-C₈-Alkoxycarbonyl, Phenyl, Phenoxy, Phenylcarbonyl wie im allgemeinen und besonderen oben genannt;

5

R⁴ ferner Phenyl oder Naphthyl, die durch einen oder mehrere, z.B. einen bis drei der folgenden Reste substituiert sein können: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino,

10

C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-alkylamino, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, insbesondere wie bei R⁷ und R⁸ genannt, sowie beispielsweise 3-Hydroxyphenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 2-Mercaptophenyl, 3-Methoxycarbonylphenyl, 4-Acetylphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl,

15

3-Brom-2-naphthyl, 4-Methyl-1-naphthyl, 5-Methoxy-1-naphthyl, 6-Trifluormethyl-1-naphthyl, 7-Chlor-1-naphthyl, 8-Hydroxy-1-naphthyl;

20

R⁵ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxyalkyl, C₁-C₄-Alkylthioalkyl oder Phenyl wie insbesondere vorstehend bei R⁴ genannt;

25

R⁶ C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl oder C₃-C₈-Cycloalkyl wie insbesondere oben genannt, wobei diese Reste jeweils ein- oder mehrfach substituiert sein können durch: Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylcarbonyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-alkylamino

30

oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Phenoxy, wie insbesondere vorstehend genannt;

Y Schwefel, Sauerstoff oder eine Einfachbindung;

35 Z Schwefel oder Sauerstoff,

mit der Maßgabe, daß R⁶ nicht unsubstituiertes C₁-C₄-Alkyl bedeutet, wenn R⁴ unsubstituiertes Phenyl, Z Sauerstoff und gleichzeitig R⁵ Methyl oder Wasserstoff bedeuten.

40

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in denen R² und R³ Methoxy und X CH bedeuten. Beispiele für bevorzugte Verbindungen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

45

R ¹	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ²	R ³	X	Y	Z
O-CH ₂ -C≡CH	5-Oxazolyl	Methyl	Propin-3-yl	CH ₃	CH ₃	N	O	O
OH	3-Isoxazolyl	Methyl	Cyclopentyl	Cl	Cl	N	O	O
OCH ₃	4-Isoxazolyl	Methyl	Cyclohexyl	OCH ₃	-O-CH ₂ -CH ₂ -		O	O
OC ₂ H ₅	5-Isoxazolyl	Methyl	Cyclopropylmethyl	OCH ₃	CF ₃	N	S	O
ON(CH ₃) ₂	Phenyl	Methyl	1-Phenylpropin-3-yl	OCH ₃	OCF ₃	N	O	S
ON=C(CH ₃) ₂	2-Hydroxyphenyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	CH ₃	N	O	O
ONSO ₂ C ₆ H ₅	3-Trifluormethyl-phenyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	Cl	N	O	O
NHPhenyl	4-Dimethylamino-phenyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	S	O
ONa	2-Imidazolyl	Ethyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	S	S
O-CH ₂ -C≡CH	4-Imidazolyl	Propyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	N	S	S
OH	3-Pyrazolyl	i-Propyl	Methyl	CF ₃	CF ₃	CH	O	S
OCH ₃	4-Pyrazolyl	Methyl	Methyl	OCF ₃	OCF ₃	CH	O	O
OC ₂ H ₅	Phenyl	Methyl	Trifluorethyl	CH ₃	CH ₃	CH	O	O
ON(CH ₃) ₂	Phenyl	Methyl	Benzyl	Cl	Cl	CH	O	O
ON(CH ₃) ₂	Phenyl	Methyl	2-Methoxyethyl	OCH ₃	-O-CH ₂ -CH ₂ -		S	O
ON=C(CH ₃) ₂	Phenyl	Methyl	3-Methoxycarbonyl-propyl	OCH ₃	CF ₃	N	S	S
NH-Phenyl	2-Pyridyl	Methyl	2-Chlorethyl	OCH ₃	OCF ₃	N	S	S
ONa	3-Pyridyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	CH ₃	N	O	O
O-CH ₂ -C≡CH	4-Pyridyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	Cl	N	O	O

Die Verbindungen I bzw. die sie enthaltenden herbiziden Mittel sowie deren umweltverträgliche Salze von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen können in Kulturen wie Weizen, Reis und Mais, Soja und Baumwolle, Unkräuter und Schadgräser sehr gut bekämpfen, ohne die Kulturpflanzen zu schädigen, ein Effekt, der vor allem auch bei niedrigen Aufwandmengen auftritt.

Sie können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Die Verbindungen I eignen sich allgemein zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen. Als inerte Zusatzstoffe kommen u.a. Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron oder stark polare Lösungsmittel, wie N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Dispersionen, Pasten, netzbaren Pulvern oder wasserdispergierbaren Granulaten durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substrate als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

40

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanolen, sowie von Fettalkoholglykoether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate mit For-

22

40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

- 5
III. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2.1 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.
- 10
- 15 IV. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2.1 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- α -sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.% des Wirkstoffs enthält.
- 20
- 25 V. 3 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2.1 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.% des Wirkstoffs enthält.
- 30 VI. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2.1 werden mit 2 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gewichtsteilen Fettalkohol-polyglykolether, 2 Gewichtsteilen Natrium-salz eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates und 68 Gewichtsteilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.
- 35

Die Applikation kann im Vorauf- oder im Nachaufverfahren erfolgen. Sind die Wirkstoffe für gewisse Kulturpflanzen weniger
40 verträglich, so können Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen
45 oder die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

21

- maldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol-, Tributylphenylpolyglykolether, Alkyl-
5 arylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.
- 10 Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.
- Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate
15 können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel,
20 wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.
- 25 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.%, Wirkstoff. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 bis 100 %, vorzugsweise 95 bis 100 % (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.
- 30 Beispiele für Formulierungen sind:
- I. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 2.1 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen alkyliertem Benzol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8
35 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Ge-
40 wichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.
- II. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 2.1 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon,
45 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von

24

	Musa spp.	Obst- und Mehlbanane
	Nicotiana tabacum (N. rustica)	Tabak
	Olea europaea	Ölbaum
	Oryza sativa	Reis
5	Phaseolus lunatus	Mondbohne
	Phaseolus vulgaris	Buschbohne
	Picea abies	Rotfichte
	Pinus spp.	Kiefer
	Pisum sativum	Gartenerbse
10	Prunus avium	Süßkirsche
	Prunus persica	Pfirsich
	Pyrus communis	Birne
	Ribes sylvestre	Rote Johannisbeere
	Ricinus communis	Rizinus
15	Saccharum officinarum	Zuckerrohr
	Secale cereale	Roggen
	Solanum tuberosum	Kartoffel
	Sorghum bicolor (S. vulgare)	Mohrenhirse
	Theobroma cacao	Kakaobaum
	Trifolium pratense	Rotklee
20	Triticum aestivum	Weizen
	Triticum durum	Hartweizen
	Vicia faba	Pferdebohnen
	Vitis vinifera	Weinrebe
	Zea mays	Mais
25		

Die Verbindungen der Formel I können praktisch alle Entwicklungsstadien einer Pflanze verschiedenartig beeinflussen und werden deshalb als Wachstumsregulatoren eingesetzt. Die Wirkungsvielfalt
30 der Pflanzenwachstumsregulatoren hängt ab vor allem

- a) von der Pflanzenart und -sorte,
- b) vom Zeitpunkt der Applikation, bezogen auf das Entwicklungsstadium der Pflanze und von der Jahreszeit,
- 35 c) von dem Applikationsort und -verfahren (z.B. Samenbeize, Bodenbehandlung, Blattapplikation oder Stamminjektion bei Bäumen),
- d) von klimatischen Faktoren, z.B. Temperatur, Niederschlagsmenge, außerdem auch Tageslänge und Lichtintensität,
- 40 e) von der Bodenbeschaffenheit (einschließlich Düngung),
- f) von der Formulierung bzw. Anwendungsform des Wirkstoffs und schließlich
- g) von der angewendeten Konzentration der aktiven Substanz.

23

Die Aufwandmengen an Wirkstoff betragen je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium 0,001 bis 5 kg/ha, vorzugsweise 0,01 bis 2 kg/ha aktive Substanz (a.S.).

- 5 In Anbetracht der Vielseitigkeit der Applikationsmethoden können die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. sie enthaltende Mittel noch in einer weiteren Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung unerwünschter Pflanzen eingesetzt werden. In Betracht kommen beispielsweise folgende Kulturen:

10

<u>Botanischer Name</u>	<u>Deutscher Name</u>
Allium cepa	Küchenzwiebel
Ananas comosus	Ananas
Arachis hypogaea	Erdnuß
15 Asparagus officinalis	Spargel
Beta vulgaris spp. altissima	Zuckerrübe
Beta vulgaris spp. rapa	Futterrübe
Brassica napus var. napus	Raps
Brassica napus var. napobrassica	Kohlrübe
20 Brassica rapa var. silvestris	Rübsen
Camellia sinensis	Teestrauch
Carthamus tinctorius	Saflor - Färberdistel
Carya illinoensis	Pekanußbaum
Citrus limon	Zitrone
25 Citrus sinensis	Apfelsine, Orange
Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica)	Kaffee
Cucumis sativus	Gurke
Cynodon dactylon	Bermudagrass
Daucus carota	Möhre
30 Elaeis guineensis	Ölpalme
Fragaria vesca	Erdbeere
Glycine max	Sojabohne
Gossypium hirsutum	Baumwolle
(Gossypium arboreum, Gossypium herbaceum, Gossypium vitifolium)	
35 Helianthus annuus	Sonnenblume
Hevea brasiliensis	Parakautschukbaum
Hordeum vulgare	Gerste
Humulus lupulus	Hopfen
40 Ipomoea batatas	Süßkartoffeln
Juglans regia	Walnußbaum
Lens culinaris	Linse
Linum usitatissimum	Faserlein
Lycopersicon lycopersicum	Tomate
45 Malus spp.	Apfel
Manihot esculenta	Maniok
Medicago sativa	Luzerne

- gen Abbau der Blühhemmung und zum Übergang in die generative Phase neigen. Auch bei anderen Kulturen, z.B. Wintergetreide, ist es vorteilhaft, wenn die Bestände durch Behandlung mit den erfindungsgemäßen Verbindungen im Herbst zwar gut bestockt werden, aber nicht zu üppig in den Winter hineingehen. Dadurch kann der erhöhten Frostempfindlichkeit und - wegen der relativ geringen Blatt bzw. Pflanzenmasse - dem Befall mit verschiedenen Krankheiten (z.B. Pilzkrankheit) vorgebeugt werden.
- 10 B. Mit den Wachstumsregulatoren lassen sich Mehrerträge sowohl an Pflanzenteilen als auch an Pflanzeninhaltsstoffen erzielen. So ist es beispielsweise möglich, das Wachstum größerer Mengen an Knospen, Blüten, Blättern, Früchten, Samenkörnern, Wurzeln und Knollen zu induzieren, den Gehalt an Zucker in Zuckerrüben, Zuckerrohr sowie Citrusfrüchten zu erhöhen, den Proteingehalt in Getreide oder Soja zu steigern oder Gummibäume zum vermehrten Latexfluß zu stimulieren.
- 15 20 Dabei können die Verbindungen der Formel I Ertragssteigerungen durch Eingriffe in den pflanzlichen Stoffwechsel bzw. durch Förderung oder Hemmung des vegetativen und/oder des generativen Wachstums verursachen.
- 25 C. Mit Pflanzenwachstumsregulatoren lassen sich schließlich sowohl eine Verkürzung bzw. Verlängerung der Entwicklungsstadien als auch eine Beschleunigung bzw. Verzögerung der Reife der geernteten Pflanzenteile vor oder nach der Ernte erreichen.
- 30 Von wirtschaftlichem Interesse ist beispielsweise die Ernteerleichterung, die durch das zeitlich konzentrierte Abfallen oder Vermindern der Haftfestigkeit am Baum bei Citrusfrüchten, Oliven oder bei anderen Arten und Sorten von Kern-, Stein- und Schalenobst ermöglicht wird. Derselbe Mechanismus, d.h. die Förderung der Ausbildung von Trenngewebe zwischen Frucht-, bzw. Blatt- und Sproßteil der Pflanze ist auch für ein gut kontrollierbares Entblättern von Nutzpflanzen wie beispielsweise Baumwolle wesentlich.
- 35 40 D. Mit Wachstumsregulatoren kann weiterhin der Wasserverbrauch von Pflanzen reduziert werden. Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Substanzen läßt sich die Intensität der Bewässerung reduzieren und damit eine kostengünstigere Bewirtschaftung durchführen, weil u.a.
- 45

25

Aus der Reihe der verschiedenartigen Anwendungsmöglichkeiten der Pflanzenwachstumsregulatoren der Formel I im Pflanzenanbau, in der Landwirtschaft und im Gartenbau, werden einige nachstehend erwähnt.

5

A. Mit den erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen läßt sich das vegetative Wachstum der Pflanzen stark hemmen, was sich insbesondere in einer Reduzierung des Längenwachstums äußert.

10

Die behandelten Pflanzen weisen demgemäß einen gedrungenen Wuchs aus; außerdem ist eine dunklere Blattfärbung zu beobachten.

15

Als vorteilhaft für die Praxis erweist sich eine verminderte Intensität des Wachstums von Gräsern sowie lageranfälligen Kulturen wie Getreide, Mais, Sonnenblumen und Soja. Die dabei verursachte Halmverkürzung und Halmverstärkung verringern oder beseitigen die Gefahr des "Lagerns" (des Umknickens) von Pflanzen unter ungünstigen Witterungsbedingungen vor der Ernte.

20

Wichtig ist auch die Anwendung von Wachstumsregulatoren zur Hemmung des Längenwachstums und zur zeitlichen Veränderung des Reifeverlaufs bei Baumwolle. Damit wird ein vollständig mechanisiertes Beernten dieser wichtigen Kulturpflanze ermöglicht.

25

Bei Obst- und anderen Bäumen lassen sich mit den Wachstumsregulatoren Schnittkosten einsparen. Außerdem kann die Alteranz von Obstbäumen durch Wachstumsregulatoren gebrochen werden.

30

Durch Anwendung von Wachstumsregulatoren kann auch die seitliche Verzweigung der Pflanzen vermehrt oder gehemmt werden. Daran besteht Interesse, wenn z.B. bei Tabakpflanzen die Ausbildung von Seitentrieben (Geiztrieben) zugunsten des Blattwachstums gehemmt werden soll.

35

Mit Wachstumsregulatoren läßt sich beispielsweise bei Winter-
40 raps auch die Frostresistenz erheblich erhöhen. Dabei werden einerseits das Längenwachstum und die Entwicklung einer zu üppigen (und dadurch besonders frostanfälligen) Blatt- bzw. Pflanzenmasse gehemmt. Andererseits werden die jungen Raps-
pflanzen nach der Aussaat und vor dem Einsetzen der Winter-
45 fröste trotz günstiger Wachstumsbedingungen im vegetativen Entwicklungsstadium zurückgehalten. Dadurch wird auch die Frostgefährdung solcher Pflanzen beseitigt, die zum vorzeiti-

23

die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nichtphytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

5 Synthesebeispiele:

Synthese von Verbindungen der allgemeinen Formel VI

Beispiel 1

10 3-Methoxy-3-(3-methoxyphenyl)-2-hydroxybuttersäuremethylester

19,5 g (88 mmol) 3-(3-Methoxyphenyl)-2,3-epoxybuttersäuremethylester werden in 200 ml absolutem Methanol gelöst und mit 0,1 ml Bortrifluorid-Etherat versetzt. Man rührt 12 Stunden bei Raumtemperatur und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird in Essigester aufgenommen, mit Natriumbicarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleiben 21,1 g eines schwach gelben Öls.

20

Ausbeute: 94 % (Diastereomerengemisch 1:1)

Beispiel 2

3-Benzylloxy-3-phenyl-2-hydroxybuttersäuremethylester

25

9,6 g (50 mmol) 3-Phenyl-2,3-epoxybuttersäuremethylester werden in 150 ml Benzylalkohol gelöst und mit 0,5 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Man rührt 6 Stunden bei 50°C und läßt auf Raumtemperatur abkühlen. Nach Neutralisation mit Natriumbicarbonat-Lösung destilliert man den überschüssigen Benzylalkohol am Hochvakuum ab und reinigt den Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit n-Hexan/Essigester 9:1. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleiben 6,5 g eines farblosen Öls.

35 Ausbeute: 43 % (Diastereomerengemisch 3:2)

Analog wurden alle in Tabelle 1 genannten Verbindungen hergestellt.

40

45

27

- die Öffnungsweite der Stomata reduziert wird,
 - eine dickere Epidermis und Cuticula ausgebildet werden,
 - die Durchwurzelung des Bodens verbessert wird und
 - das Mikroklima im Pflanzenbestand durch einen kompakteren
- 5 Wuchs günstig beeinflußt wird.

Besonders gut eignen sich Verbindungen I zur Halmverkürzung von Kulturpflanzen wie Gerste, Raps und Weizen.

- 10 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoffe der Formel I können den Kulturpflanzen sowohl vom Samen her (als Saatgutbeizmittel) als auch über den Boden, d.h. durch die Wurzel sowie - besonders bevorzugt - durch Spritzung über das Blatt zugeführt werden.

15

Die Aufwandmenge an Wirkstoff ist infolge der hohen Pflanzenverträglichkeit nicht kritisch. Die optimale Aufwandmenge variiert je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadien.

20

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0.001 bis 50 g, vorzugsweise 0.01 bis 10 g, je Kilogramm Saatgut benötigt.

- 25 Für die Blatt- und Bodenbehandlung sind im allgemeinen Gaben von 0.001 bis 10 kg/ha, bevorzugt 0.01 bis 3 kg/ha, insbesondere 0.01 bis 0.5 kg/ha als ausreichend zu betrachten.

- 30 Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die Verbindungen der Formel I mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner Diazine, 4H-3,1-Benzoxazinderivate, Benzothiadiazinone, 2,6-Dinitroaniline, N-Phenylcarbamate, Thiolcarbamate, Halogencarbonsäuren, Triazine, Amide, Harnstoffe, Diphenylether, Triazinone, Uracile, Benzofuranderivate, Cyclohexan-1,3-dionderivate, die in 2-Stellung z.B. eine Carboxy- oder Carbimino-Gruppe tragen Chinolincarbonsäurederivate, Imidazolinone, Sulfonamide, Sulfonylharnstoffe, Aryloxy-
- 35 bzw. Heteroaryloxy-phenoxypropionsäuren sowie deren Salze, Ester und Amide und andere in Betracht.

- Außerdem kann es von Nutzen sein, die Verbindungen der Formel I allein oder in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit
- 45 weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt gemeinsam auszubringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von Schädlingen oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist ferner

30

stellt und das Lösungsmittel am Hochvakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 100 ml Essigester aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird mit 10 ml Methyl-t-butylether
5 versetzt und der gebildete Niederschlag abgesaugt. Nach dem Trocknen verbleiben 2,4g eines weißen Pulvers.

Ausbeute: 55 % (Diastereomerengemisch 1:1)

Fp.: 115 - 117°C

10

Beispiel 4

3-Benzyl-oxy-3-phenyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxybuttersäure

- 15 1,4 g (3 mmol) 3-Benzyl-oxy-3-phenyl-2-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-oxybuttersäuremethylester (Bsp. 3) werden in 20 ml Methanol und 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 3,7 g 10 % NaOH-Lösung versetzt. Man rührt 6 Stunden bei 60°C und 12 Stunden bei Raumtemperatur, destilliert die Lösungsmittel im Vakuum ab
20 und nimmt den Rückstand in 100 ml Wasser auf. Nun wird mit Essigester zur Entfernung von nicht umgesetztem Ester extrahiert. Anschließend stellt man die Wasserphase mit verdünnter Salzsäure auf pH 1-2 und extrahiert mit Essigester. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der
25 Rückstand mit wenig Aceton versetzt und der gebildete Niederschlag abgesaugt. Nach dem Trocknen verbleiben 1,2 g eines weißen Pulvers.

Ausbeute: 88 %

- 30 Fp.: 165°C (Zersetzung, Diastereomerengemisch 3:2)

Beispiel 5

3-Benzyl-oxy-3-phenyl-2-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)thio]-buttersäuremethylester

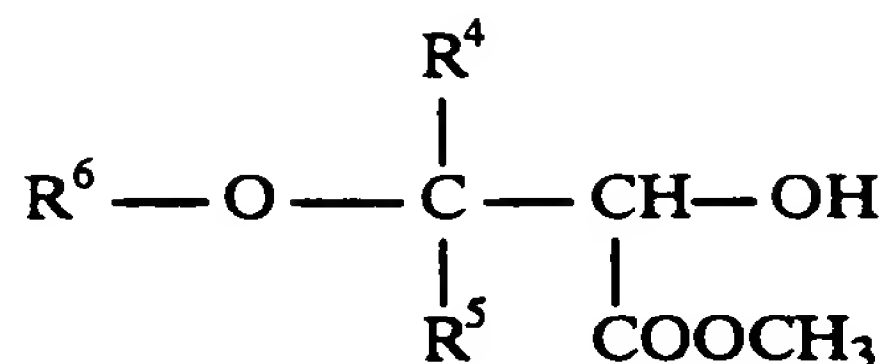
35

- 11 g (25 mmol) 3-Benzyl-oxy-3-phenyl-2-hydroxybuttersäuremethylester (Verb. 1.1) werden in 50 ml Dichlormethan gelöst, 3 g (30 mmol) Triethylamin zugegeben und unter Rühren 3,2 g (28 mmol) Methansulfonsäurechlorid zugetropft. Man rührt 2 Stunden bei
40 Raumtemperatur, wäscht mit Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und engt im Vakuum ein. Der Rückstand wird in DMF aufgenommen und bei 0°C zu einer Suspension von 12,9 g (75 mmol) 4,6-Dimethoxypyrimidin-2-thiol und 8,4 g (100mmol) Natriumhydrogencarbonat in 100 ml DMF getropft. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur und
45 weiteren 2 Stunden bei 60°C gießt man auf 1 l Eiswasser und saugt

Tabelle 1

Zwischenprodukte der Formel VI mit $R^1 = CH_3$

5



10

Nr.	R^6	R^4	R^5	Diastereo- meren	Fp. [°C]
1.1	Methyl	3-Methoxyphenyl	Methyl	1:1	Öl
1.2	Benzyl	Phenyl	Methyl	3:2	Öl
15 1.3	Methyl	2-Fluorphenyl	Methyl	1:1	Öl
1.4	Methyl	4-i-Propylphenyl	Methyl		
1.5	Methyl	2-Methylphenyl	Methyl	2:1	Öl
1.6	Methyl	3-Methylphenyl	Methyl		
1.7	Methyl	4-Methylphenyl	Methyl		
20 1.8	Methyl	3-Nitrophenyl	Methyl		
1.9	Methyl	4-Bromphenyl	Methyl	3:1	Öl
1.10	Methyl	2-Furyl	Methyl		
1.11	Methyl	3-Furyl	Methyl		
1.12	Methyl	2-Thienyl	Methyl		
25 1.13	Methyl	3-Thienyl	Methyl		
1.14	Methyl	2-Pyridyl	Methyl		
1.15	Methyl	3-Pyridyl	Methyl		
1.16	Methyl	4-Pyridyl	Methyl		
1.17	Methyl	2-Thiazolyl	Methyl		
30 1.18	Methyl	3-Isoxazolyl	Methyl		
1.19	Methyl	4-Imidazolyl	Methyl		
1.20	Methyl	2-Pyrazolyl	Methyl		
1.21	Methyl	4-Chlorphenyl	Methyl	2:1	Öl
1.22	Benzyl	3-Methylphenyl	Methyl	1:1	Öl

35

Synthese von Verbindungen der allgemeinen Formel I:

Beispiel 3:

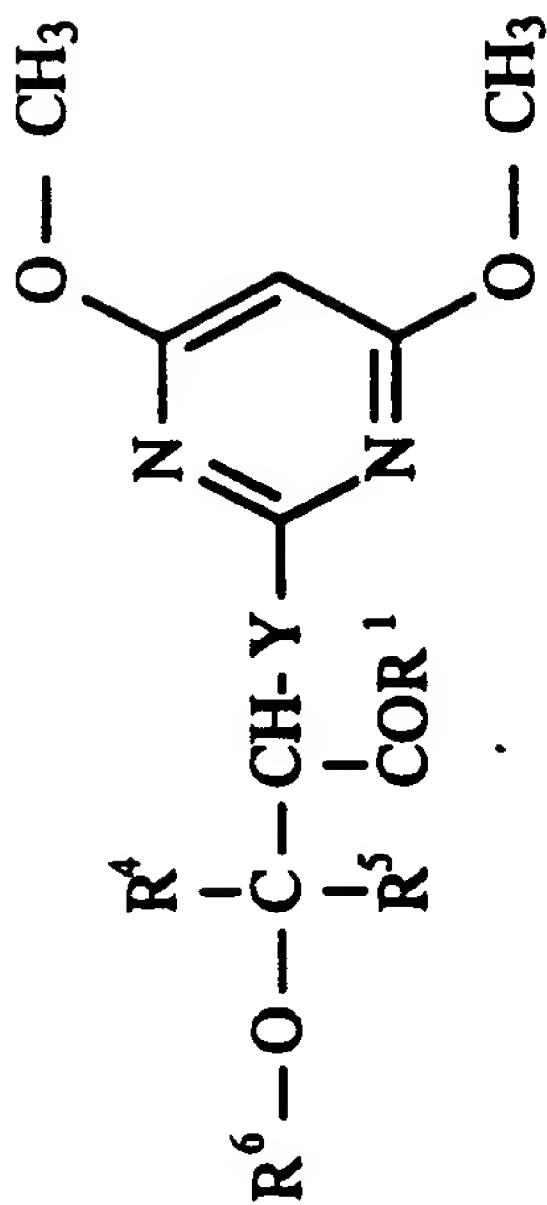
3-Benzyloxy-3-phenyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxybuttersäure-methylester

40

3 g (10 mmol) 3-Benzyloxy-3-phenyl-2-hydroxybuttersäuremethylester (Verb. 1.1) werden in 40 ml Dimethylformamid gelöst und mit 0,3g (12mmol) Natriumhydrid versetzt. Man rührt 1 Stunde und gibt dann 2,2 g (10 mmol) 4,6-Dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidin zu. Nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird vorsichtig mit 10 ml Wasser hydrolisiert, mit Essigsäure ein pH-Wert von 5 einge-

45

Tabelle 2



Nr.	R ⁶	R ⁴	R ⁵	Y	R ¹	Diastereomere	Fp. (°C)
2.1	Benzyl	Phenyl	Methyl	O	OCH ₃	1:1	115-117
2.2	Benzyl	Phenyl	Methyl	O	OH	3:2	165 (Zers.)
2.3	Benzyl	Phenyl	Methyl	S	OCH ₃	1:1	
2.4	Benzyl	Phenyl	Methyl	S	OH		
2.5	Methyl	2-Fluorphenyl	Methyl	O	OCH ₃	1:1	126-128
2.6	Methyl	2-Fluorphenyl	Methyl	O	OH		
2.7	Methyl	3-Methoxyphenyl	Methyl	O	OCH ₃	1:0	131-132
2.8	Methyl	3-Methoxyphenyl	Methyl	O	OH	1:0	187-189
2.9	Methyl	4-i-Propylphenyl	Methyl	O	OCH ₃		
2.10	Methyl	4-i-Propylphenyl	Methyl	O	OH		
2.11	Methyl	2-Methylphenyl	Methyl	O	OCH ₃	3:1	122-124
2.12	Methyl	2-Methylphenyl	Methyl	O	OH	1:1	135-137
2.13	Methyl	3-Methylphenyl	Methyl	O	OCH ₃		
2.14	Methyl	3-Methylphenyl	Methyl	O	OH		
2.15	Methyl	4-Methylphenyl	Methyl	O	OCH ₃		

31

den entstandenen Niederschlag ab. Nach Trocknen verbleiben 3,2 g eines weißen Pulvers.

Ausbeute: 29 % (Diastereomergemisch 1:1)

5

Analog den obigen Beispielen wurden die in Tabelle 2 genannten Verbindungen hergestellt.

10

15

20

25

30

35

40

45

Anwendungsbeispiele

Die herbizide Wirkung der 3-(Het)aryl-carbonsäurederivate der
5 allgemeinen Formel I ließ sich durch Gewächshausversuche zeigen:

Als Kulturgefäße dienten Plastikblumentöpfe mit lehmigem Sand mit etwa 3,0 % Humus als Substrat. Die Samen der Testpflanzen wurden nach Arten getrennt eingesät.

10

Bei Vorauflaufbehandlung wurden die in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffe direkt nach Einsaat mittels fein verteiler Düsen aufgebracht. Die Gefäße wurden leicht beregnet, um Keimung und Wachstum zu fördern, und anschließend mit durchsich-
15 tigen Plastikhauben abgedeckt, bis die Pflanzen angewachsen waren. Diese Abdeckung bewirkt ein gleichmäßiges Keimen der Testpflanzen, sofern dies nicht durch die Wirkstoffe beeinträchtigt wurde.

20 Zum Zweck der Nachauflaufenwendung werden die Testpflanzen je nach Wuchsform erst bis zu einer Wuchshöhe 3 bis 15 cm angezogen und erst dann mit den in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffen behandelt. Die Testpflanzen werden dafür entweder direkt gesät und in den gleichen Gefäßen aufgezogen oder sie werden
25 erst als Keimpflanzen getrennt angezogen und einige Tage vor der Behandlung in die Versuchsgefäße verpflanzt. Die Aufwandmenge für die Nachauflaufbehandlung beträgt 0,125 bzw. 0,06 kg/ha a.S.

Die Pflanzen wurden artenspezifisch bei Temperaturen von 10 bis
30 25°C bzw. 20 bis 35°C gehalten. Die Versuchsperiode erstreckte sich über 2 bis 4 Wochen. Während dieser Zeit wurden die Pflanzen gepflegt, und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen wurde ausgewertet.

35 Bewertet wurde nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 100 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der oberirdischen Teile und 0 keine Schädigung oder normaler Wachstumsverlauf.

40 Die in den Gewächshausversuchen verwendeten Pflanzen setzten sich aus folgenden Arten zusammen:

2.16	Methyl	4-Methylphenyl	Methyl	O	OH
2.17	Methyl	4-Bromphenyl	Methyl	O	OCH ₃
2.18	Methyl	4-Bromphenyl	Methyl	O	OH
2.19	Methyl	2-Furyl	Methyl	O	OCH ₃
2.20	Methyl	2-Furyl	Methyl	O	OH
2.21	Methyl	3-Furyl	Methyl	O	OCH ₃
2.22	Methyl	3-Furyl	Methyl	O	OH
2.23	Methyl	2-Thienyl	Methyl	O	OCH ₃
2.24	Methyl	2-Thienyl	Methyl	O	OH
2.25	Methyl	2-Pyridyl	Methyl	O	OCH ₃
2.26	Methyl	2-Pyridyl	Methyl	O	OH
2.27	Methyl	3-Pyridyl	Methyl	O	OCH ₃
2.28	Methyl	3-Pyridyl	Methyl	O	OH
2.29	Methyl	4-Pyridyl	Methyl	O	OCH ₃
2.30	Methyl	4-Pyridyl	Methyl	O	OH
2.31	Methyl	3-Chlorphenyl	Methyl	O	OCH ₃
2.32	Methyl	3-Chlorphenyl	Methyl	O	OH
2.33	Methyl	2-Thiazolyl	Methyl	O	OCH ₃
2.34	Methyl	2-Thiazolyl	Methyl	O	OH
2.35	Methyl	3-Isoxazolyl	Methyl	O	OCH ₃
2.36	Methyl	3-Isoxazolyl	Methyl	O	OH
2.37	Methyl	4-Imidazolyl	Methyl	O	OCH ₃
2.38	Methyl	4-Imidazolyl	Methyl	O	OH
2.39	Methyl	2-Pyrazolyl	Methyl	O	OCH ₃
2.40	Methyl	2-Pyrazolyl	Methyl	O	OH

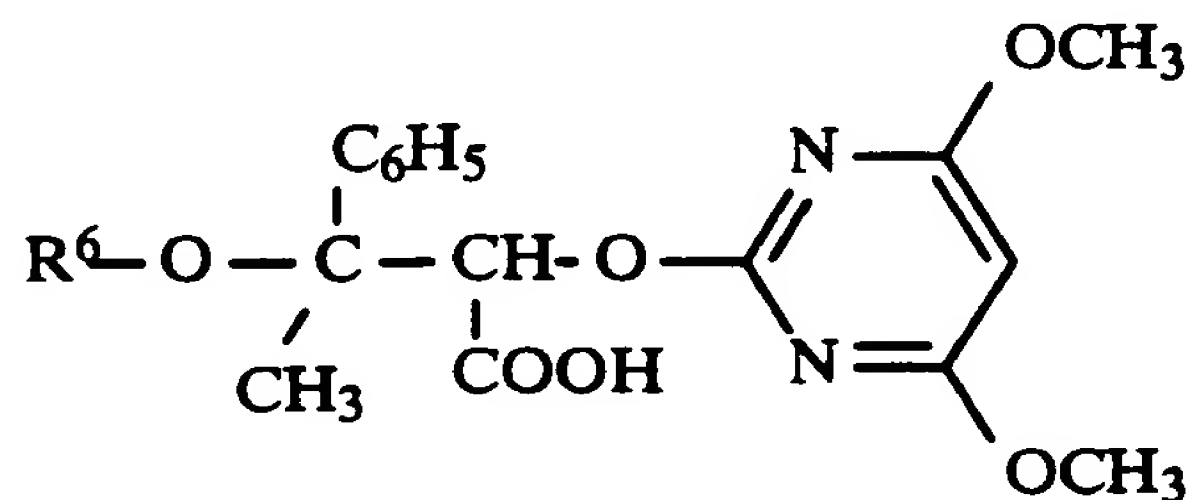
36

Tabelle A

Beispiele zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen sowie
Selektivität in der Beispielskultur Baumwolle bei Nachauf-
anwendung von 0,125 bzw. 0,06 kg a.S./ha im Gewächshaus

5

10



15 R⁶
Bsp.-Nr.

CH₂-Phenyl
2.2

CH₃
A

20 GOSHI
SETFA
SETVI
AMARE
SOLNI

Schädigung in %			
0,125 kg/ha	0,06 kg/ha	0,125 kg/ha	0,06 kg/ha
10	5	35	20
100	100	75	70
100	98	80	60
98	98	100	75
100	100	98	90

25

30

35

40

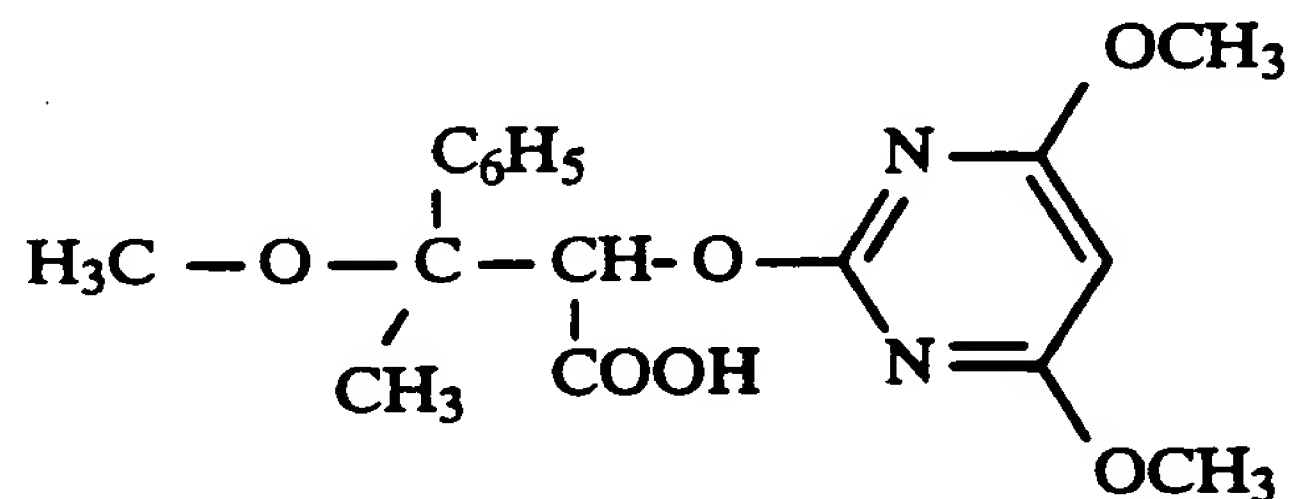
45

35

<u>Lateinischer Name</u>	<u>Deutscher Name</u>	<u>Abkürzung</u>
Gossypium hirsutum	Baumwolle	GOSHI
Amaranthus retroflexus	Amarant	AMARE
Setaria faberlii	Große Borstenhirse	SETFA
5 Setaria viridis	Grüne Borstenhirse	SETVI
Solanum nigrum	Schwarzer Nachtschatten	SOLNI

Die in Tabelle A zusammengestellten Ergebnisse zeigen die überle-
gene herbizide Wirkung sowie die bessere Selektivität der
10 erfindungsgemäßen Verbindung Nr. 2.2 im Vergleich zu der aus
EP-A 409 368 bekannten Vergleichssubstanz A

15



20

25

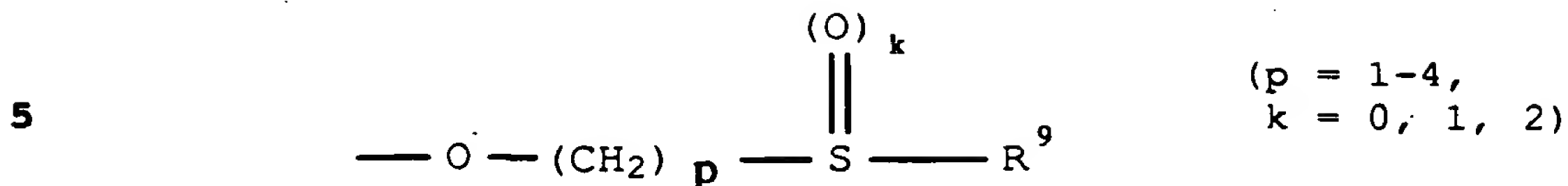
30

35

40

45

2

e) R¹ ferner eine Gruppe

in der R⁹ für ggf. substituiertes Alkyl, Phenyl, Alkenyl oder Alkynyl steht;

10

f) ein Rest OR¹⁰, worin R¹⁰ bedeutet:

Wasserstoff oder ein Kation;

15

ggf. substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkynyl oder Phenyl;

ein über ein Stickstoffatom verknüpfter ggf. substituierter 5-gliedriger Heteroaromat;

20

R¹⁰ ferner eine Gruppe -N=CR¹¹R¹², worin R¹¹ und R¹² für Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl oder Phenyl stehen, wobei diese Reste substituiert sein können;

25

oder R¹¹ und R¹² bilden gemeinsam eine ggf. substituierte Alkylenkette;

g) R¹ ferner -NH-SO₂R¹³, wobei R¹³ ggf. substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl oder Phenyl bedeutet;

30

R² Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy oder Alkylthio;

35

X Stickstoff oder CR¹⁴ (R¹⁴ = Wasserstoff oder zusammen mit R³ eine 3- bis 4-gliedrige Alkyl- oder Alkenylenkette, in der jeweils eine Methylen gruppe durch Sauerstoff ersetzt ist);

R³ Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio;

40

R⁴ Phenyl, Naphthyl oder ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom, wobei die aromatischen Reste jeweils substituiert sein können;

45

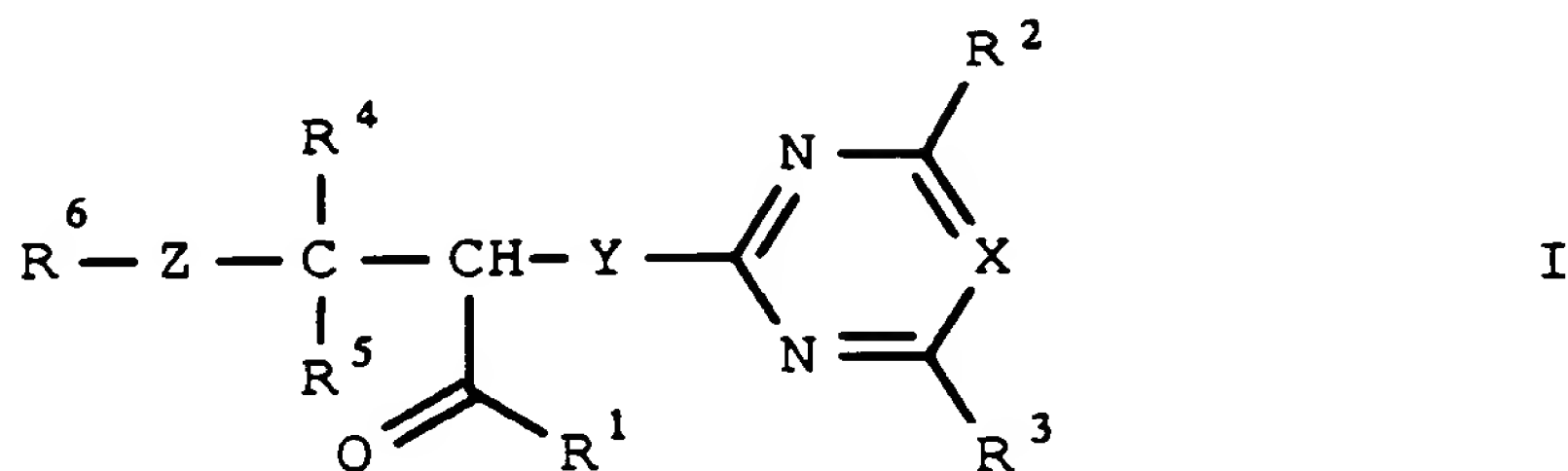
3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate, Verfahren und Zwischenprodukte
zu ihrer Herstellung

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft 3-(Het)arylcarbonsäurederivate
der allgemeinen Formel I

10

15



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

20 R¹

a) Wasserstoff;

b) eine Succinylimidoxygruppe;

25

c) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter ggf. substituierter
5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend zwei bis drei Stick-
stoffatome,

30 d) ein Rest



in dem R⁷ und R⁸ die folgende Bedeutung haben:

35

Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Phenyl, wo-
bei die organischen Reste jeweils substituiert sein können;

40

R⁷ und R⁸ gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell
substituierte C₄-C₇-Alkylenkette oder C₃-C₆-Alkylenkette ggf.
mit einem Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff,
Schwefel oder Stickstoff;

45

3

R⁵ Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder Phenyl;

5 R⁶ Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder Cycloalkyl, wobei diese Reste jeweils substituiert sein können;

Y Schwefel oder Sauerstoff oder eine Einfachbindung;

Z Schwefel oder Sauerstoff;

10

mit der Maßgabe, daß R⁶ nicht unsubstituiertes C₁-C₄-Alkyl bedeutet, wenn R⁴ unsubstituiertes Phenyl, Z Sauerstoff und gleichzeitig R⁵ Methyl oder Wasserstoff bedeuten.

15

20

25

30

35

40

45